

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/063496 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/38, 5/40, B32B 27/32  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019052  
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願 2003-431981  
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 茂 (TANAKA, Shigeru) [JP/JP]; 〒5202303 滋賀県野洲市野洲町中北 1 0 4 Shiga (JP). 大倉 正寿 (OHKURA,

Masatoshi) [JP/JP]; 〒5200052 滋賀県大津市朝日が丘 1 丁目 2 4 - 2 0 - 5 0 7 Shiga (JP). 増田 順一 (MASUDA, Jun'ichi) [JP/JP]; 〒6078088 京都府山科区竹鼻地蔵寺南町 1 6 - A 1 - 2 8 Kyoto (JP). 利根川 浩一 (TONEGAWA, Kouichi) [JP/JP]; 〒5670031 大阪府茨木市春日 5 丁目 2 番 3 号 3 4 4 号室 Osaka (JP). 森田 玲子 (MORITA, Reiko) [JP/JP]; 〒5250027 滋賀県草津市野村 1 丁目 2 4 - 7 - 3 0 5 Shiga (JP).

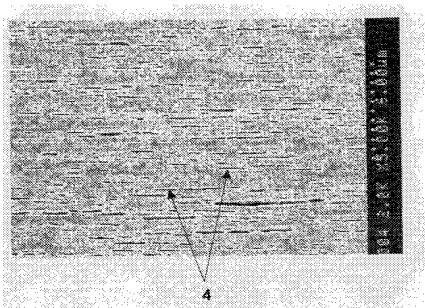
(74) 代理人: 岩見 知典 (IWAMI, Tomonori); 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社知的財産部内 Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: BIAXIALY ORIENTED WHITE POLYPROPYLENE FILM FOR THERMAL TRANSFER RECORDING AND RECEIVING SHEET FOR THERMAL TRANSFER RECORDING THEREFROM

(54) 発明の名称: 感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルムおよびそれからなる感熱転写記録用受容シート



(57) Abstract: A biaxially oriented white polypropylene film for thermal transfer recording (first form), comprised of a polypropylene resin of 30% or higher  $\beta$ -crystal ratio and 140 to 172°C melting temperature, characterized in that the biaxially oriented white polypropylene film has substantially non-nucleated voids, a void ratio of 30 to 80%, a sum of strengths (F2 values) at 2% elongation in the longitudinal direction and the width direction of the film of 10 to 70 MPa and a surface gloss of 10 to 145%.

(57) 要約:

$\beta$  晶比率が 30% 以上で、融解温度が 140 ~ 172 °C のポリプロピレン樹脂からなるフィルムであって、実質的に無核のボイドを有し、空隙率が 30 ~ 80% で、フィルムの長手方向と幅方向の 2% 伸長時の強度 (F2 値) の和が 10 ~ 70 MPa の範囲であり、表面光沢度が 10 ~ 145% の範囲であることを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム (第 1 の形態)。



WO 2005/063496 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルムおよびそれからなる 感熱転写記録用受容シート

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム及びそれを用いた感熱転写記録用受容シートに関するものである。更に詳しく述べれば、本発明の白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、感度が高く、折れしわ耐性、表面品位、加工性に優れ、かつこれらの特徴とフィルム製造時の高い生産性を両立した、感熱転写記録用受容シートの基材として最適な感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(以下、単に白色フィルムと略称する場合がある)およびそれを用いた感熱転写記録用受容シートに関する。

#### 背景技術

- [0002] ハードコピー技術における記録方法の一つとして、ノンインパクト、操作、保守が容易、低コストおよび小型化が可能等の特徴を持つ感熱転写記録方式が注目されている。この感熱転写記録方式とは、色材含有層であるインキ層を有するインクリボンと受容シートを重ね合わせ、インクリボン側からのサーマルヘッドの加熱に応じて、熔融または昇華して移行する色材含有成分または色材を、受容シート上に微細な網点(ドット)状に転写して印字する方式である。近年、感熱転写記録用受容シートに加工したり、得られた受容シートに印刷(印画ともいう)する際に受容シートが受ける熱による負荷が大きくなりつつある。また、加工速度が高く、もしくは加工条件が過酷になったり、印刷装置が小型化する傾向もあり、印刷基材(感熱転写記録用受容シート)が使用される環境は、年々厳しくなっている。これら感熱転写記録用シートを含む印刷基材が使用される環境の変化を背景として、その基材に適用される白色フィルムには、白さ、クッション率を満足しながら、折れしわ耐性に例示される優れた加工適性、転写性(感度)の向上、そして高生産性(低価格)であることが強く求められている。
- [0003] 従来、このような感熱転写記録方式に用いられる受容シートの基材として、ポリプロピレン中に無機粒子やポリエステル系樹脂などの非相溶性樹脂を含有せしめ、延伸

工程でポリプロピレンと無機粒子や非相溶性樹脂の界面を剥離させ、ボイドを形成した白色フィルムが適用されてきた(例えば、特許文献1〜8参照)。

[0004] ポリプロピレンにボイドを形成させる上記以外の手法としては、例えば、ポリプロピレンを溶融押出して未延伸シートを製造する際に、未延伸シート中に結晶密度の低い $\beta$ 晶(結晶密度: $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ )を形成させ、これを延伸することにより結晶密度の高い $\alpha$ 晶(結晶密度: $0.936\text{g}/\text{cm}^3$ )に結晶転移させ、両者の結晶密度の差によりボイドを形成させる手法が挙げられる。

[0005]  $\beta$ 晶の結晶転移を用いた白色フィルムもしくは微多孔フィルム、およびその製造方法としては、例えば、ポリプロピレンとポリプロピレンよりも溶融結晶化温度の高いポリマーと $\beta$ 晶核剤よりなるポリプロピレンシートを延伸したポリプロピレン微多孔フィルムの製造方法(特許文献9参照)や、特定組成のポリプロピレンとアミド系 $\beta$ 晶核剤の樹脂組成物を溶融押出し、特定条件で結晶化・延伸する微多孔フィルムの製造方法(特許文献10参照)や、特定孔径、特定窒素透過係数を有し、面内の力学性能が均一で特定延伸強度を有し、特定条件で測定した $\beta$ 晶比率(K値)が特定範囲であるシートを二軸延伸して得られる微多孔フィルム(特許文献11参照)や、ポリプロピレンと $\beta$ 晶核剤を含有し、特定範囲の厚み均一性、特定の断面構造を有する微多孔フィルム(特許文献12参照)や、特定組成のポリプロピレン、ポリエチレン、 $\beta$ 晶核剤の樹脂組成物を溶融成形後、特定条件で延伸する微多孔フィルムの製造方法(特許文献13参照)や、配向促進ポリマー、ホモポリプロピレン、 $\beta$ 晶核剤からなるコア層の少なくとも片面にヒートシール性を有するスキン層、もしくは印刷性を有するスキン層を積層した白色フィルム(特許文献14、15参照)や、特定の比重、光学濃度、クッション率を有し、特定の非晶性樹脂を含有し、 $\beta$ 晶比率が特定範囲である層と無核のボイドを含有する層からなる白色フィルム(特許文献16参照)などが挙げられる。

特許文献1:特許第2599934号公報(請求項1)

特許文献2:特許1748101号公報(請求項1〜15)

特許文献3:特開平11-343357号公報(請求項1〜4)

特許文献4:特許2611392号公報(請求項1、2)

特許文献5:特許2917331号公報(請求項1〜4)

特許文献6:特許2964608号公報(請求項1〜5)

特許文献7:特許2735989号公報(請求項1、2)

特許文献8:特許2651469号公報(請求項1、2)

特許文献9:特許1974511号公報(請求項1)

特許文献10:特許3443934号公報(請求項1〜5)

特許文献11:特許2509030号公報(請求項1〜8)

特許文献12:国際公開02/66233号パンフレット(請求項1〜11)

特許文献13:特許3523404号公報(請求項1)

特許文献14:国際公開03/93003号パンフレット(請求項1〜29)

特許文献15:国際公開03/93004号パンフレット(請求項1〜23)

特許文献16:特開2004-142321号公報(請求項1〜8)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上記した $\beta$ 晶の結晶転移を用いた白色フィルムもしくは微多孔フィルムでは、製膜工程及び感熱転写記録用受容シート製造工程における生産性と、受容シートの感度を高レベルで両立できなかった。
- [0007] 即ち、特許文献1〜8で得られる空洞含有フィルムまたは白色フィルムは、以下に示すような致命的な欠点を有していた。
- [0008] 即ち、無機粒子を用いた白色フィルムでは、高い白色度や好ましいL、a、b値を得るためには、多量の無機粒子を添加することが必要であるが、これによりフィルム表面に粒子による突起ができ、表面粗さが大きくなったり、製膜工程及び感熱転写記録用受容シート製造工程において無機粒子が脱落して工程を汚すという問題があった。
- [0009] また、非相溶性樹脂を用いた白色フィルムでは、非相溶性樹脂により形成されるボイドが大きく、かつボイドが少ない。即ちボイドが粗大であるために、フィルムの長手方向(MD)と幅方向(TD)の2%伸長時の強度(F2値)の和が高すぎて柔軟性に劣り、折れしわ耐性に劣る問題があり、また、低すぎて工程通過性に劣る問題があった。また、クッション率が低く、それを基材として用いた感熱転写記録用受容シートの感度が低いという問題があった。

- [0010] 加えて、上記の通り、感熱転写記録用受容シートの基材に用いる白色フィルムには、印刷工程の高速化に伴い、感度が高いことが求められている。即ち、上記に例示されるような従来の白色フィルムよりも高い感度を実現できる白色フィルムが求められている。
- [0011] また、特許文献9〜13で得られる微多孔フィルムは、フィルム表裏に貫通した孔を有する、即ち透過性を有するが、この貫通孔によるためか、フィルム表面の平滑性が悪化したり、表面光沢が低下することがある。したがって、このようなフィルムを用いた感熱転写記録用受容シートは、表面品位が悪くなる場合がある。さらに、受容層はコーティング法により設置される場合が多く、このような透過性を有するフィルムでは、コーティング剤がフィルム内部に浸透し、上手く受容層を形成できなかった。また、フィルムの長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が高すぎて柔軟性に劣り、折れしわ耐性に劣る問題があった。
- [0012] 特許文献14や15で得られるような、 $\beta$  晶活性を有するコア層に単にスキン層を積層したフィルムでは、生産性が低いという問題がある。 $\beta$  晶の結晶転移を用いた白色フィルムを製造する際には、熔融押出したポリマーシートを、例えば、100℃以上の高温に保持した金属ドラム上で保持・固化させる。このように従来の透明なポリプロピレンフィルムとは異なる条件でシートを結晶化させることにより、未延伸シート中に多量の $\beta$  晶が形成される。白色フィルムに均一かつ緻密なボイドを形成するためには、未延伸シートの $\beta$  晶比率を高めることが重要であり、この観点から、金属ドラムの温度を100℃〜130℃に設定することが好ましい場合が多い。ところが、例えば、このような高温のドラム温度では未延伸シートの固化に時間がかかるため、ドラム上での保持時間が長くなり生産性が低くなるという問題があった。また、スキン層に大きな $\beta$  晶球晶が生成してしまうためか、二軸延伸後のスキン層に $\beta$  晶の結晶転移によるクレータ状の欠点が発生するという問題があり、感熱転写記録用受容シートの基材として表面品位の高い白色フィルムを製造できなかった。即ち、上記フィルムは感熱転写記録用受容シートの基材として使用できる品質と工業レベルの生産性を同時に満足するものではなかった。
- [0013] 特許文献16で得られる白色フィルムは、コア層にポリプロピレンに相溶しない非晶

性樹脂を用いるため、従来の白色フィルム同様、粗大なボイドが形成され、当該フィルムを基材に用いた感熱転写記録用受容シートの感度も低かった。

- [0014] 本発明では、製膜工程での生産性が高く、感熱転写記録用受容シート製造工程において工程通過性に優れ、コア層に無核のボイドを有し、柔軟かつ低比重であって、白色度が高く、折れしわ耐性、製膜性、加工性に優れ、感熱転写記録用受容シートの基材として用いた場合、従来の白色フィルムより優れた感度を示す感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム、およびそれを用いた感熱転写記録用受容シートを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明は、上記問題点を解決する為に、主として、以下の構成を有する。

(1)  $\beta$  晶比率が30%以上で、融解温度が140〜172℃のポリプロピレン樹脂のフィルムであって、実質的に無核のボイドを有し、空隙率が30〜80%で、フィルムの長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が10〜70MPaの範囲であり、表面光沢度が10〜145%の範囲であることを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(第1の形態)。

(2)  $\beta$  晶比率が30%以上で、融解温度が140〜172℃のポリプロピレン樹脂で、無核のボイドを有し、空隙率が30〜80%で、フィルムの長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が10〜70MPaの範囲であるコア層(A層)の少なくとも片面に、表面光沢度が10〜145%のスキン層(B層)を積層してなる感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(第2の形態)。

(3) 実質的に無核のボイドを有するポリプロピレン樹脂のコア層(A層)の少なくとも片面に表面光沢度が10〜145%の範囲であるスキン層(B層)を積層したフィルムであって、長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が30〜100MPaの範囲であり、 $\beta$  晶活性を有することを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(第3の形態)。

(4) 実質的に無核のボイドを有するポリプロピレン樹脂のA層の少なくとも片面に、半結晶化時間が60秒以下であり、表面光沢度が30〜145%であるスキン層(B層)を積層したフィルムであって、フィルムの比重が0.3〜0.7、かつ $\beta$  晶活性を有するこ

とを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(第4の形態)。

- [0016] また、該白色フィルムの少なくとも片面に受容層を設けた感熱転写記録用受容シート、また該感熱転写記録用受容シートにおいて、受容層とフィルムの間にアンカー層を設けたこと、また該アンカー層が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂から構成されることを特徴とする。

### 発明の効果

- [0017] 本発明によれば、以下に説明するとおり、感熱転写記録用受容シートの基材として優れた特性を有し、生産性に優れる二軸配向白色ポリプロピレンフィルム、およびそれを用いた感熱転写記録用受容シートを提供できる。

(1) 本発明の白色フィルムは、実質的に無核のボイドを多数有し、低比重で、白色度、光学濃度、クッション率が高く、表面光沢度を特定の範囲としたことにより、感熱転写記録用受容シートに用いた時に受容シートの感度が高く、画像が鮮明に印画される。

(2) 本発明の白色フィルムは、スキン層の結晶化速度が高いため、高速・高温のキャスト条件下でも、粘着や欠点が発生しない。以上のことから、極めて生産性に優れる。

(3) 本発明の白色フィルムは、柔軟かつ滑り性が良好であり、従来の白色フィルムに比較して折れしわ耐性に優れる。以上のことから、加工性に優れる。

(4) 本発明の白色フィルムは、実質的にボイドが無核であることにより、フィルム製膜工程及び受容シート製造工程においてボイド形成剤が脱落しない。以上のことから、生産性に優れる。

(5) 本発明の白色フィルムは、ポリプロピレン樹脂の融解温度と、長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和を適正な範囲とすることにより、優れた寸法安定性を有し、該フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートも優れた寸法安定性を有する。

### 図面の簡単な説明

- [0018] [図1]は、従来の核を有する白色フィルムの断面1500倍拡大の電子顕微鏡(SEM)写真である(核を有する白色フィルム)。



[図2]は、本発明の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの断面800倍拡大の電子顕微鏡(SEM)写真である(本発明の無核の白色フィルム)。

[図3]は、走査型差動熱量計(DSC)を用いて、上記評価方法(3)による $\beta$ 晶比率を求める際のポリプロピレンの融解に伴う吸熱ピークを求めた時のピークをモデル的に示した図である。

[図4]は、図3の中で、140℃～160℃間にピークを持つポリプロピレン由来の $\beta$ 晶の融解に伴う吸熱ピークの融解熱量( $\Delta H_{u-1}$ )と、160℃以上にピークを持つ $\beta$ 晶以外のポリプロピレン由来の結晶の融解に伴う吸熱ピークの融解熱量( $\Delta H_{u-2}$ )を示した図である。

[図5]は、本発明によらない白色フィルムで得られる、フィルム表面に形成されるクレータ状の欠点を観察した写真である。

#### 符号の説明

- [0019] 1・・・ $\beta$ 晶含有PP及び $\beta$ 晶含有フィルムの全融解曲線
- 2・・・ $\beta$ 晶部分の融解熱量 $\Delta H_{u-1}$
- 3・・・ $\alpha$ 晶部分の融解熱量 $\Delta H_{u-2}$
- 4・・・ボイド
- 5・・・ボイド核
- 6・・・クレータ状の表面欠点

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0020] 以下、本発明のフィルムを得る最良の形態、ならびに本発明の二軸配向白色ポリプロピレンフィルム(以下、単に白色フィルムと略称する場合がある)を感熱転写記録用受容シートに適用した場合を例にとって説明する。

- [0021] 本発明の第1の形態の白色フィルムおよび第2～4の形態の白色フィルムのA層(以下、単にA層と略称する場合がある)は、実質的に無核のボイドを有する。ここで、“無核のボイド”とは、延伸によりボイドを形成するための核(ボイド形成剤)を有さないボイドを指す。このような無核のボイドでは、フィルム断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した際の断面像において、ボイド内に何も観察されない。一方、ボイド内に核を有する、即ち核(ボイド形成剤)により形成された、所謂“有核のボイド”では、そ

のボイド内に球状、または繊維状、または不定形状、またはその他の形状をした核が観察される。

[0022] 本発明では、“実質的に無核のボイドを有する”ことを、下記の通り、特定条件で調整したフィルム断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で特定条件にて観察した際に、 $1000 \mu\text{m}^2$ 当たりの全ボイド数と核を有するボイド数を計測し、核を有するボイドが全ボイドに占める比率(百分率)が5%以下である場合と定義し、上記以外の場合を無核のボイドを有しないと定義する。この際、本来核を有するボイドでも、上記手法で無核のボイドとして検出される場合もあるが、核を有さないボイドの比率が上記範囲であれば、本発明の目的が達成される。

[0023] 本発明の第1の形態の白色フィルム、または第2ー4の形態の白色フィルムのA層に実質的に無核のボイドを有することの利点として以下の5点があげられる。

(1)ボイド形成剤として非相溶性樹脂や無機粒子もしくは有機粒子を用い、無核のボイドを有さない場合に比較して、ボイド形成剤の分散性不良や凝集に起因する不均一で粗大なボイドが少なく、均一かつ緻密なボイドを形成できる。

(2)粗大なボイドが少ないため、低比重のフィルムとしても折れしわ耐性に優れる。

(3)ボイド形成剤が製膜工程や加工工程でフィルムから脱落し、工程を汚したり、それによりフィルム破れが発生するようなトラブルを未然に防止できる。

(4)フィルム全体のクッション率が高い。

(5)下記に定義する特に白色度が高く、b値を低く好ましい範囲にできることから、感熱転写記録用受容シートとして用いた際に、上記したボイド形成剤を含有し、無核のボイドを有さないフィルムに比較して、飛躍的に感度を高められる。

[0024] 本発明の第1の形態の白色フィルム、または第2の形態の白色フィルムのA層は、ポリプロピレン樹脂からなる。ここで、A層がポリプロピレン樹脂からなることは、A層を構成する全ての樹脂がポリプロピレンであることを意味するが、本発明の効果を奏する限り、A層には、例えば、下記に例示するようなポリプロピレン以外の樹脂、添加剤などを含有せしめても構わない。以下、A層を構成する物質全体を、単にA層の樹脂全体と略称する場合がある。

[0025] 本発明の第1の形態の白色フィルム、または第2の形態の白色フィルムのA層は、

$\beta$  晶比率が30%以上で、融解温度が140～172℃のポリプロピレン樹脂からなる。より好ましくは融解温度が150～170℃の範囲のポリプロピレン樹脂であることが、製膜性が安定し、受容層の塗工性が安定する。融解温度が140℃未満では、感熱転写記録用受容シートとして用いたときに、転写時の熱によって記録紙が収縮してカールする場合があります。また、172℃を越えると、二軸延伸時にフィルム破れが多発して製膜性が悪化したり、フィルムの長手方向(以下MDと略称する)と幅方向(以下TDと略称する)の2%伸長時の強度(以下F2値と略称する)の和が70MPaを越え、柔軟性が悪化したり、折れしわ耐性が悪化するので好ましくない場合がある。

- [0026] 本発明の第1、第2の形態の融解温度が140～172℃のポリプロピレン樹脂、または第3、第4の形態のA層のポリプロピレン樹脂としては、ホモポリプロピレンもしくは、プロピレンにプロピレン以外の第2成分、例えばエチレン又は $\alpha$ -オレフィンとして、ブテン、ヘキセン、オクテンなどを5重量%以下にランダム共重合またはブロック共重合させたものである。また、上記ポリプロピレン樹脂に、下記のエラストマー成分を添加することにより、製膜時の延伸応力低下や、ボイド形成促進の効果が得られる場合があることから好ましい。例えば、メタロセン触媒法による直鎖状低密度ポリエチレン(m-LLDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン- $\alpha$ -オレフィンコポリマーとして、エチレン-ブテンラバー(EBR)、エチレン-プロピレンラバー(EPR)、プロピレン-ブテンラバー(PBR)、エチレン酢酸ビニル(EVA)、エチレン-エタクリレート(EEA)、エチレン-メチルメタクリレート(EMMA)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、イソプレンゴム(IR)、スチレン系共重合体として、スチレン-ブタジエンラバー(SBR)、水添スチレン-ブタジエンラバー(H-SBR)、スチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SBS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)が挙げられる。これらの中でも、超低密度ポリエチレンの“エンゲージ”(デュポン・ダウ製)や、“カーネル”(三菱化学(株)製)を1～5重量%添加混合することにより、フィルムの折れしわ耐性やボイドの均一性の向上が図れ、好ましい場合がある。共重合量及び添加量が1重量%未満では添加効果が見られず、5重量%を超えると、分散不良が起り、ゲル状の突起が形成されたり、受容シートの耐熱性が低下して感度が低

下する場合がある。

- [0027] 上記ポリプロピレン樹脂のアイソタクチックインデックス(II)は90〜99.8%であることが好ましい。IIが上記範囲未満であると、フィルムの強度が低下したり、折れしわ耐性が悪化する場合がある。IIが上記範囲を超えると、製膜が不安定になる場合がある。A層のポリプロピレンのIIは、より好ましくは、92〜99.5%である。
- [0028] また、上記ポリプロピレン樹脂のメルトフローレート(MFR)は1〜20g/10分(230℃、2.16kg)の範囲であることが、押出成形性及びボイド形成性(ボイドの均一性と微細化)の点で好ましい。MFRが上記範囲未満であると、熔融押出の際に押出量に変動したり、押出原料の置換に長時間を要したり、ボイドが形成されにくくなる場合がある。MFRが上記範囲を超えると、A層とスキン層とを共押出積層する場合、均一厚みで積層することが難しくなったり、フィルムが脆くなり製膜工程や加工工程で破断しやすくなる場合がある。ポリプロピレン樹脂のMFRは、より好ましくは1〜15g/10分である。
- [0029] ここで、上記したポリプロピレン樹脂の特性値(II、MFRなど)は、製膜前の原料チップを用いて判定することが望ましいが、フィルムを用いて測定した特性値を用いることもできる。
- [0030] 本発明の第1の形態の白色フィルム、および第2〜4の形態の白色フィルムのポリプロピレン樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、塩素捕捉剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、粘度調整剤、銅害防止剤などの公知の添加剤を混合しても良い。
- [0031] また、本発明の第1の形態の白色フィルム、および第2〜4の形態の白色フィルムのポリプロピレン樹脂のA層では、ポリプロピレン樹脂に、高熔融張力ポリプロピレン(High Melt Strength-PP、以下HMS-PPと略称する)を混合することにより、熔融押出が安定して製膜性が向上し、高倍率延伸においても安定した逐次二軸延伸が可能となる。それに伴い空隙率が向上するので好ましい。
- [0032] HMS-PPを得る方法としては、例えば、高分子量成分を多く含むポリプロピレン樹脂をブレンドする方法、分岐構造を持つオリゴマーやポリマーをブレンドする方法、特開昭62-121704号公報に記載されているように、ポリプロピレン分子中に長鎖分

岐構造を導入する方法、あるいは特許第2869606号公報に記載されているように、長鎖分岐を導入せずに熔融張力と固有粘度、結晶化温度と融点とがそれぞれ特定の間係を満たし、かつ沸騰キシレン抽出残率が特定の範囲にある直鎖状の結晶性ポリプロピレンとする方法などが好ましく用いられる。

[0033] これらHMS-PPのうち、主鎖骨格中に長鎖分岐を有するポリプロピレンを用いることが特に好ましい。なお、主鎖骨格中に長鎖分岐を有するポリプロピレンとは、ポリプロピレン主鎖骨格から主鎖同等の長さを有する枝分かれしたポリプロピレン鎖を有するポリプロピレン樹脂である。

[0034] かかる主鎖骨格中に長鎖分岐を有するポリプロピレン樹脂の具体例としては、Base II社製ポリプロピレン(タイプ名:PF-814、PF-633、PF-611、SD-632など)、Borealis社製ポリプロピレン(タイプ名:WB130HMSなど)、Dow社製ポリプロピレン(タイプ名:D114、D201、D206など)などが挙げられる。

[0035] 上記したHMS-PPの添加量は、用いるHMS-PPの種類にもよるが、1〜30重量%であることが好ましく、少量添加でも効果がみられるのが特徴である。混合量が上記範囲未満であると製膜性の向上がみられず、上記範囲を超えると製膜性が悪化し、特に縦高倍率延伸時の縦延伸性が悪化する場合があったり、熔融押出時の熔融ポリマーの安定押出性やフィルムの平滑性などが悪化する場合があり、HMS-PPの混合量は、より好ましくは1〜20重量%、最も好ましくは2〜12重量%である。

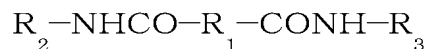
[0036] また、延伸時(本発明の白色フィルムを逐次二軸延伸により製造する場合には、特に縦延伸時)の延伸応力を低下させ既存設備の延伸トルク容量内で製造できたり、延伸に伴うボイド形成が促進できる場合があることから、本発明の白色フィルムには上記のポリプロピレン樹脂、エラストマー成分以外他種ポリマーから選ばれる少なくとも1種を適宜添加しても構わない。ただし、上記した無核のボイドを有するのは勿論であるが、製膜時の延伸応力が改善されなかったり、逆に必要以上に高くなったり、粗大なボイドが形成されることによりボイド形状が不均一になる場合は、これら他種ポリマーを添加しない方が好ましい場合がある。この他種ポリマーとしては、公知のポリオレフィン系樹脂を含むビニルポリマー樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリイミド系樹脂などが挙げられる。

- [0037] 本発明の第1の形態の白色フィルムおよび第2の形態の白色フィルムのA層のポリプロピレン樹脂の $\beta$ 晶比率は、30%以上であることが必要である。 $\beta$ 晶比率が上記未満であると、ボイド形成量が不十分であり、フィルムの厚み方向に均一なボイドが得られにくい場合がある。また、本発明の白色フィルムのA層の $\beta$ 晶比率が高いほど上記したボイド形成が促進されうる。そのため、感熱転写記録用受容シートに加工した際に高い感度を得ることができるため、上記の $\beta$ 晶比率に特に上限は設けないが、あまりに高すぎると感度は向上するものの折れしわ耐性が悪化する場合があるため、感度と折れしわ耐性の両立の観点から、例えば、95%以下であることが好ましい。A層の $\beta$ 晶比率は、より好ましくは40～95%、さらに好ましくは45～90%である。
- [0038] また、本発明の第3、第4の形態の白色フィルムは、A層に無核のボイドを形成するために、 $\beta$ 晶活性を有することが必要である。この $\beta$ 晶活性により、製膜工程において、未延伸シート中に $\beta$ 晶が生成され、続く延伸工程で $\beta$ 晶が $\alpha$ 晶に転移される。これにより均一かつ緻密なボイドを形成することが可能となる。
- [0039] ここで、本発明では、A層が $\beta$ 晶活性を有していることを、本発明の白色フィルム全体が $\beta$ 晶活性を有することに対応させて、以下の基準で判定する。即ち、示差走査熱量計(DSC)を用いて、JIS K 7122(1987)に準じて窒素雰囲気下で5mgの白色フィルムを10℃/分の速度で280℃まで昇温させ、その後5分間保持した後に10℃/分の冷却速度で30℃まで冷却し、次いで5分間保持した後に再度10℃/分の速度で昇温した際に得られる熱量曲線(以下セカンドランの熱量曲線と略称する場合がある)に、140～160℃に $\beta$ 晶の融解に伴う吸熱ピークが存在し、該吸熱ピークのピーク面積から算出される融解熱量が10mJ/mg以上であれば、該白色フィルムが、(フィルム全体として) $\beta$ 晶活性を有すると定義する。また、上記温度範囲に吸熱ピークが存在するが、 $\beta$ 晶の融解に起因するか不明確な場合などは、DSCの結果と併せて、当該サンプルを下記特定条件で熔融結晶化させたサンプルについて、広角X線回折法を用いて $\beta$ 晶に起因する $2\theta = 16^\circ$ 付近に観測される(300)面の回折ピークが存在することをもって“ $\beta$ 晶活性を有する”と判定してもよい。
- [0040] 本発明の第1、第2の形態の白色フィルムのポリプロピレン樹脂の $\beta$ 晶比率を30%以上、または、第3、第4の形態の白色フィルムが $\beta$ 晶活性を有するには、上記ポリプ

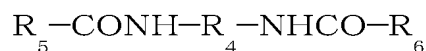
ロピレン樹脂には、所謂  $\beta$  晶核剤を添加することが好ましい。このような  $\beta$  晶核剤が添加されない場合、上記のような高い  $\beta$  晶比率が得られない場合がある。本発明の白色フィルムを構成するポリプロピレン樹脂に好ましく添加できる  $\beta$  晶核剤としては、例えば、1, 2-ヒドロキシステアリン酸カリウム、安息香酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、フタル酸マグネシウムなどに代表されるカルボン酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩；N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドなどに代表されるアミド系化合物；ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムなどに代表される芳香族スルホン酸化合物；二または三塩基カルボン酸のジもしくはトリエステル類；テトラオキサスピロ化合物類；イミドカルボン酸誘導体；フタロシアニンブルーなどに代表されるフタロシアニン系顔料；キナクリドン、キナクリドンキノンなどに代表されるキナクリドン系顔料；有機二塩基酸である成分Aと周期律表第IIA族金属の酸化物、水酸化物または塩である成分Bとからなる二成分系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるわけではなく、1種類のみを用いても良いし、2種類以上を混合して用いても良い。本発明の第1の形態および第2-4の白色フィルムのA層を構成するポリプロピレン樹脂に添加する  $\beta$  晶核剤としては、上記のなかでは特に下記の化合物1、2が、未延伸シートの  $\beta$  晶比率を高くでき、その後の延伸工程でボイドの形成を促進できるので、特に好ましい。

#### [化合物1]

下記化学式で表される、N, N'-ジシクロヘキシル-2, 6-ナフタレンジカルボキサミドなどに代表されるアミド系化合物



[ここで、式中の  $R_1$  は、炭素数1-24の飽和もしくは不飽和の脂肪族ジカルボン酸残基、炭素数4-28の飽和もしくは不飽和の脂環族ジカルボン酸残基または炭素数6-28の芳香族ジカルボン酸残基を表し、 $R_2$ 、 $R_3$  は同一または異なる炭素数3-18のシクロアルキル基、炭素数3-12のシクロアルケニル基またはこれらの誘導体である。]



[ここで、式中の  $R_4$  は、炭素数1-24の飽和もしくは不飽和の脂肪族ジアミン残基、

炭素数4〜28の飽和もしくは不飽和の脂環族ジアミン残基または炭素数6〜12の複素環式ジアミン残基または炭素数6〜28の芳香族ジアミン残基を表し、 $R_5$ 、 $R_6$ は同一または異なる炭素数3〜12のシクロアルキル基、炭素数3〜12のシクロアルケニル基またはこれらの誘導体である。]

[化合物2]

有機二塩基酸である成分Aと周期律表第IIA族金属の酸化物、水酸化物または塩である成分Bとからなる二成分系化合物。

[0041] かかる特に好ましい $\beta$ 晶核剤もしくは $\beta$ 晶核剤添加ポリプロピレンの具体例としては、新日本理化(株)社製 $\beta$ 晶核剤“エヌジェスター”(タイプ名:NU-100など)、Sunoco Chemicals製 $\beta$ 晶核剤添加ポリプロピレン“BEPOL”(タイプ名:B-022-S Pなど)などが挙げられる。

[0042] 本発明の $\beta$ 晶核剤の添加量は、用いる $\beta$ 晶核剤の $\beta$ 晶生成能にもよるが、A層の樹脂全体の全量に対して、0.001〜1重量%であることが好ましい。 $\beta$ 晶核剤の添加量が上記範囲未満であると、得られる白色フィルムの $\beta$ 晶比率が不十分となったり、比重が高くなったり、粗大なボイドが形成され、感熱転写記録用受容シートに加工した際の感度に劣る場合がある。 $\beta$ 晶核剤の添加量が上記範囲を超えると、それ以上添加しても得られる白色フィルムの $\beta$ 晶比率が向上せず、経済性に劣り、核剤自体の分散性が悪化して逆に $\beta$ 晶比率が低下する場合がある。 $\beta$ 晶核剤の添加量は、より好ましくは0.005〜0.5重量%、さらに好ましくは0.05〜0.2重量%である。

[0043] 本発明の第1の形態の白色フィルムおよび第2の形態の白色フィルムのA層の空隙率は30〜80%であることが必要である。空隙率が30%未満では比重が高く、白色度が低く、クッション率も低くなるために感熱転写記録用受容シートの感度が低くなる。空隙率が80%を越えると折れしわ耐性が悪化したり、フィルムが破断しやすくなるため工程通過性に問題が起こる場合がある。感熱転写記録用受容シートを高感度とするには、その白色フィルムが、低比重で、白色度が高く、クッション率が高いことが好ましい。

[0044] また、本発明の第1の形態の白色フィルムおよび第2の形態の白色フィルムのA層の長手方向(以下MDと略称する場合がある)と幅方向(以下TDと略称する場合があ



る)の2%伸長時の強度(F2値)の和は、10〜70MPaの範囲である。本発明の白色フィルムのF2値は、ポリプロピレン樹脂に好ましく添加する $\beta$ 晶核剤の添加量やコア層(A層)とスキン層(B層)の厚みの比率、その製造工程においては、キャスト工程における熔融ポリマーを固化させる際の結晶化条件(金属ドラム温度、金属ドラムの周速、得られる未延伸シートの厚みなど)や延伸工程における延伸条件(延伸方向(縦もしくは横)、延伸方式(縦―横もしくは横―縦逐次二軸延伸、同時二軸延伸、二軸延伸後の再延伸など)、延伸倍率、延伸速度、延伸温度など)、熱処理条件などにより制御できる。MDとTDのF2値の和が10MPa未満では、フィルムが柔らかすぎて、製膜工程で巻取る時の張力でフィルムが伸びしわが入る場合がある。また、F2値が70MPaを越えると、製膜後の巻き取り工程で折れしわ耐性が低くなる場合がある。

[0045] 次に、本発明の第2〜4の形態の白色フィルムは、上記実質的に無核のボイドを有するポリプロピレン樹脂層をコア(A層)とし、その少なくとも片面にスキン層(B層)(以下、単にB層と略称する場合がある)を積層する。これにより、B層が積層されない場合に比較して、フィルム表面の平滑さ、光沢を向上できる。さらに、B層上に受容層を形成して感熱転写記録用受容シートに加工する際には、B層が積層されない場合に比較してサーマルヘッドとの密着性が向上し、熱の放散を抑制してインクリボンからの転写性、すなわち感度がより向上する。

[0046] 本発明の第2、第3の形態の白色フィルムのB層は、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等からなる少なくとも1種以上の樹脂からなることが好ましく、特にポリオレフィン系樹脂が好ましく、より好ましくはポリプロピレン樹脂である。これにより、A層との密着性を高く、及び／または光沢度を高くできるポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ホモのポリプロピレン、プロピレンにプロピレン以外の第2成分、例えばエチレン又は $\alpha$ -オレフィンとして、ブテン、ヘキセン、オクテンなどのランダム共重合またはブロック共重合させたものが挙げられる。中でもホモポリプロピレンがB層表面の耐熱性が高くなるので好ましい。

[0047] 本発明の第2、第3の形態の白色フィルムのB層のポリプロピレン樹脂としては、IIが92%以上の結晶性ポリプロピレンであることが好ましい。このポリプロピレン樹脂に、非相溶性樹脂成分として、ポリメチルペンテン、アイソタクチックポリスチレン、シンジ

オタクチックポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートなどを1〜10重量%添加混合することもできる。これにより、B層に微細なボイドが形成され、受容シートとしての感度を向上させることができる場合がある。添加量が1重量%未満ではボイド形成は難しく、10重量%を超えると、製膜工程及び二次加工工程で非相溶性樹脂が脱落する場合があるので好ましくない。

[0048] 該非相溶性樹脂成分の平均分散径は、0.2〜2  $\mu$ mの範囲であることが好ましい。平均分散径が0.2  $\mu$ m未満ではボイドが形成にくくなる。また、2  $\mu$ mを越えると非相溶性樹脂が脱落したり、ボイド径が大きくなって、表面品位を低下させる場合があり好ましくない。

[0049] 該非相溶性樹脂成分としては、ポリプロピレン樹脂への分散性が良好で微細なボイドが形成できるポリメチルペンテン(以下PMPと略称する)を用いることが好ましい。

[0050] 上記PMPは、260°C、5kgでのMFRが5〜100g/10分、好ましくは10〜50g/10分のものが、ポリプロピレンへの分散性が良好となり、均一で微細なボイドが形成できるので好ましい。

[0051] また、本発明の第2、第3の形態の白色フィルムのB層は、上記ポリプロピレン樹脂以外の樹脂として、次の樹脂が好ましく用いられる。アクリル系樹脂としては、例えばエチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体などを挙げることができる。ポリエステル系樹脂としては、芳香族ポリエステルが好ましく、ポリウレタン系樹脂としては、アイオノマー型のポリエーテル-ウレタン、ポリエステル-ウレタンが好ましい。

[0052] 上記B層の積層方法は特定しないが、ポリプロピレン系樹脂はA層との共押出又は押出ラミネートによる積層が好ましい。また、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等の積層は、コーティング法による積層が好ましい。コーティング法によるB層は、水溶性および/または水分散性の架橋性ポリエステルウレタン系樹脂と水溶性の有機溶剤との混合コーティング剤を、塗布、乾燥することにより形成されたものであることが、膜成形性とA層との接着性が良好で、好ましい。

[0053] 上記ポリエステルウレタン系樹脂とは、ジカルボン酸とジオール成分をエステル化し

たポリエステルポリオールとポリイソシアネート、また必要によって鎖伸張剤などからなるものである。

[0054] ポリエステルウレタン系樹脂のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマール酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

[0055] また、上記ポリエステルウレタン系樹脂のジオール成分としてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシアルキレン)グリコールなどが挙げられる。

[0056] また、上記ポリエステルウレタン系樹脂は、ジカルボン酸成分、ジオール成分の他にp-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸やアクリル酸(およびその誘導体)等が共重合されていても良く、さらに、これらは線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を用いて分枝状ポリエステルとすることもできる。

[0057] 上記ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを挙げることができる。

[0058] また、上記鎖伸張剤としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタ

ン、ジアミノシクロヘキシルメタンなどのジアミン類などが挙げられる。

[0059] 上記ポリエステルウレタン系樹脂の具体例としては大日本インキ化学工業(株)製“ハイドラン”(タイプ名:AP-40Fなど)などが挙げられる。

[0060] コーティング法によりB層を形成する際、膜成形性およびA層との接着力を向上させるために、コーティング剤に水溶性の有機溶剤として、N-メチルピロリドン、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミドの少なくとも1種以上を添加することが好ましい。特にN-メチルピロリドンが膜成形性とA層との接着力を向上させる効果が大きく好ましい。添加量は、該ポリエステルウレタン系樹脂100重量部に対し1〜15重量部がコーティング剤の引火性および臭気悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3〜10重量部である。

[0061] さらに、水分散性ポリエステルウレタン系樹脂を用いる場合架橋構造を導入して、B層とA層の接着性を高めることが好ましい。このような塗液を得る手法としては、特開昭63-15816号公報、特開昭63-256651号公報、特開平5-152159号公報の方法が挙げられる。架橋性成分として、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選ばれる少なくとも一種の架橋剤を添加することが挙げられる。

[0062] 上記イソシアネート系化合物としては、例えば前記した、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが例示されるが、これに限定されるものではない。

[0063] また、上記エポキシ系化合物としては、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエーテル、イソフタル酸ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどが例示されるが、これに限定されない。

[0064] 上記アミン系化合物としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミン化合物および、上記アミノ化合物にホルムアルデヒドや炭素数が1〜6のアルコールを付加縮合させたアミノ樹脂、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミンなどが例示されるが、これらに限定されない。

[0065] 該B層の水分散性ポリエステルウレタン系樹脂を用いる場合、A層との接着力の点

から、アミン系化合物を添加することが好ましい。架橋剤として用いるアミン系化合物の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製“ベッカミン”(タイプ名:APMなど)などが挙げられる。

[0066] 上記イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物から選択される架橋剤の添加量は、該水分散性ポリエステルウレタン系樹脂と水溶性有機溶剤の混合コーティング剤100重量部に対し1〜15重量部が耐薬品性向上および耐水性悪化防止の点から好ましく、さらに好ましくは3〜10重量部である。架橋剤の添加量が上記範囲未満であると、接着性の改善効果が得られない場合があり、また上記範囲を超えると、未反応で残存する架橋剤によると推定される、B層とA層の接着性低下がみられる場合がある。

[0067] また、上記B層組成の架橋・硬化を速めるためにB層を形成するコーティング剤に少量の架橋促進剤を添加してもよい。

[0068] 該B層の水分散性ポリエステルウレタン系樹脂に添加する架橋促進剤としては、架橋促進効果が大きいので、水溶性の酸性化合物が好ましい。架橋促進剤としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、スルホン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。

[0069] 上記架橋促進剤の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製“キャタリスト”(タイプ名:PTSなど)などが挙げられる。

[0070] 上記、B層を形成するコーティング剤のコーティング手法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアードクターコーターあるいはこれら以外の公知の塗布装置を用いて塗布する方法が好ましい。

[0071] また、本発明の第2〜3の形態の白色フィルムのB層には易滑性を付与するために、少量の無機粒子および有機粒子の少なくとも1種以上を含有することが好ましい。ただし、この時の添加量は0.01〜1重量%であることが好ましく、より好ましくは0.1

ー0.5重量%である。添加量が1重量%を越えると、製膜工程、感熱転写記録用受容シート製造工程等で、該樹脂や粒子の脱落が起こる場合があり好ましくない。添加量が0.01重量%未満の場合は易滑性付与の効果が認められない

上記無機粒子としては、例えば湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛(亜鉛華)、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化ランタン、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛、塩基性炭酸鉛(鉛白)、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉛、硫化亜鉛、マイカ、雲母チタン、タルク、クレー、カオリン、フッ化リチウムおよびフッ化カルシウム等を用いることができる。

[0072] 上記有機粒子とは、高分子化合物を架橋剤を用いて架橋した粒子である。例えば、ポリメキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ素系化合物の架橋粒子、もしくはこれらの混合物を挙げることができる。

[0073] 上記無機粒子および架橋有機粒子の平均粒径は、0.5ー2 $\mu$ mの範囲であり、球状であることが、粒子の凝集が少なく易滑性効果が高いため、好ましい。平均粒径が0.5 $\mu$ m未満では易滑効果が低くなり、2 $\mu$ mを越えると粒子の脱落やフィルム同士を擦った時にフィルム表面に傷がつきやすくなるので好ましくない。

[0074] 本発明の第3の形態の白色フィルムは、長手方向(MD)と幅方向(TD)の2%伸長時の強度(F2値)の和が30ー100MPaの範囲であることが必要である。上記A層上の少なくとも片面にB層を積層する、好ましくは両面に積層することにより、フィルム全体のF2値が高くなる。F2値は、ポリプロピレン樹脂に好ましく添加する $\beta$ 晶核剤の添加量やA層とスキン層(B層)の厚みの比率、その製造工程においては、キャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件や延伸工程における延伸条件、延伸倍率、延伸速度、延伸温度など)、熱処理条件などにより制御できる。MDとTDのF2値の和が30ー100MPaの範囲であることにより、折れしわ耐性がさらに向上し、かつ製膜時の巻取る工程の張力や感熱転写記録用受容シート製造時の張

力によるフィルムの伸びを抑制して工程通過性が向上する。

[0075] 本発明の第4の形態の白色フィルムについては、上記A層の少なくとも片面には、半結晶化時間( $t_{1/2}$ )が60秒以内であるB層が積層されることが必要である。

[0076] ここで、 $t_{1/2}$ とは、DSCを用い、試料を熔融状態から降温していき特定温度(125℃)に達した時点を開始時間(=0分)とし、試料を該特定温度で保持し、開始時間から結晶化に伴う発熱ピークの頂点までの時間と定義する。

[0077] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層の $t_{1/2}$ を60秒以下とし、好ましくは未延伸シート作製時にB層が金属ドラム面側であるようにすれば、下記の利点がある。

(1)未延伸シートの $\beta$ 晶比率を高くするため高いドラム温度としても、二軸延伸後の白色フィルム表面にクレータ状の欠点が発生することなく、フィルムに多量のボイドを形成できる。

(2)ドラム周速を高めて未延伸シートのドラム上の保持時間を短くしてもドラムへの粘着が起こりにくいため、生産性を高めることができる。

[0078] 該B層の $t_{1/2}$ は、好ましくは50秒以下、さらに好ましくは40秒以下である。また、B層の $t_{1/2}$ は、低いほど上記した品質、生産性向上の効果を示す傾向にある。したがって、B層の $t_{1/2}$ は、生産性の観点からは下記で定義される「0秒」が最も好ましい。ただし、製膜工程において延伸性が悪化したり、B層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工する際に、受容層(もしくはアンカー層)との接着性が悪化する場合や、B層の空隙率を0%より大きくする場合は、 $t_{1/2}$ が0秒である必要はない。 $t_{1/2}$ は、例えば、下記に例示するような結晶核剤、HMS-PPの種類や添加量を適宜選択することにより制御できる。

[0079] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層は、ポリプロピレン樹脂からなる。ここで、B層がポリプロピレンからなることは、B層を構成する全ての樹脂がポリプロピレン樹脂であることを意味するが、本発明の効果を奏する限り、B層には、例えば、下記に例示するようなポリプロピレン以外の樹脂、添加剤、粒子などを含有せしめても構わない。ただし、上記した $t_{1/2}$ は、これらB層を構成する物質全体(以下、単にB層の樹脂全体と略称する場合がある)を含んだ状態でのポリプロピレン樹脂について測定した値である。

- [0080] 該B層を構成するポリプロピレン樹脂は、主としてプロピレンの単独重合体からなるが、本発明の目的を損なわない範囲でプロピレンと他の不飽和炭化水素の単量体成分が共重合された重合体であってもよいし、プロピレンとプロピレン以外の単量体成分が共重合された重合体がブレンドされてもよいし、プロピレン以外の不飽和炭化水素の単量体成分の(共)重合体がブレンドされてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分として、例えば、エチレン、プロピレン(共重合されたブレンド物の場合)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、アクリル酸およびそれらの誘導体などが挙げられる。これらのうち、B層を構成するポリプロピレン樹脂としては、特にホモポリプロピレンや、エチレンを5重量%以下共重合させたエチレン・プロピレンランダム共重合体。が、製膜性と受容層(もしくはアンカー層)との接着性(B層上に受容層もしくはアンカー層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工する場合)を両立させるために好ましいが、これらに限定される訳ではない。
- [0081] 上記のように $t_{1/2}$ が60秒以下のポリプロピレン樹脂を得る方法としては、例えば、ポリプロピレン樹脂に $\alpha$ 晶核剤、もしくは $\beta$ 晶核剤を添加したり、ポリプロピレン樹脂に上記HMS-PPを添加するなどの方法が好ましく用いられる。
- [0082] ここで、 $\alpha$ 晶核剤としては、ソルビトール系核剤、有機リン酸エステル金属塩系核剤、有機カルボン酸金属塩系核剤、ロジン系核剤などが挙げられる。なかでも、ロジン系核剤が結晶化促進による品質、生産性向上の効果が高いことから、特に好ましい。かかる特に好ましいロジン系核剤の具体例としては、荒川化学(株)社製“パインクリスタル”(タイプ名:KM-1300、KM-1500、KM-1600など)などが挙げられる。
- [0083]  $\beta$ 晶核剤としては、本発明の第1-3の形態で示したものと同様の核剤を用いることができる。
- [0084] これら結晶核剤のうち、B層を構成するポリプロピレン樹脂に $\beta$ 晶核剤を添加すると、得られる白色フィルムにフィルム表裏に貫通したボイド(いわゆる貫通孔)が形成される場合があるので、その選択には注意が必要である。貫通孔が形成されると、平滑



性が悪化したり、表面光沢が低下するために、B層上に受容層を設置して受容シートに加工した際の感度が悪化したり、受容層（アンカー層）を予め調整した溶液を塗布して設置する際には、塗布した溶液がフィルム内部に浸透し、うまく受容層（アンカー層）を形成できない場合がある。

[0085] 上記した結晶核剤の添加量は、用いる結晶核剤の性能にもよるが、B層の樹脂全体の全量に対して、0.001〜1重量%であることが好ましい。結晶核剤の添加量が上記範囲未満であると、 $t_{1/2}$ 低下の効果が得られない場合がある。結晶核剤の添加量が上記範囲を超えると、それ以上添加しても $t_{1/2}$ が低くならず、経済性が悪くなる場合や、滑り性が悪化し、光沢度も下記本発明の範囲を外れる場合や、核剤自体の分散性が悪化して表面欠点が発生する場合がある。結晶核剤の添加量は、より好ましくは、0.01〜0.8重量%である。また、 $\alpha$ 晶核剤は $\beta$ 晶核剤の $\beta$ 晶形成作用を低下させる場合があるので、B層原料として、A層に $\alpha$ 晶核剤を含むフィルムを再利用する場合には、目的とする $\beta$ 晶比率とするためには、混入する $\alpha$ 晶核剤の量を制御する必要がある。

[0086] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層には、上記のHMS-PPを用いることが、好ましい。熔融押出の安定化効果、結晶化促進による上記した品質、生産性の向上効果が大きいことから、主鎖骨格中に長鎖分岐を有するポリプロピレンを用いることが特に好ましい。

[0087] 上記したHMS-PPの添加量は、用いるHMS-PPの性能にもよるが、B層の樹脂全体の全量に対して、1〜20重量%であることが好ましい。HMS-PPの添加量が上記範囲未満であると、 $t_{1/2}$ 低下の効果が得られない場合がある。HMS-PPの添加量が上記範囲を超えると、それ以上添加しても $t_{1/2}$ が低くならず、経済性に劣る場合がある。HMS-PPの添加量は、より好ましくは、1〜15重量%である。

[0088] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層の結晶化温度( $T_c$ )は、115°C以上であることが好ましい。ここで、 $T_c$ は $t_{1/2}$ 同様、B層の樹脂全体について測定した値である。B層の $T_c$ が上記範囲未満であると、キャスト工程において、熔融ポリマーを100°Cを超える高温に保持された金属ドラム上で固化させた際に、特にドラムの周速が高い場合、シートを剥離するまでに固化が完了せず、未延伸シートがドラムに粘着する場

合がある。T<sub>c</sub>は、より好ましくは119℃以上である。また、B層のT<sub>c</sub>は、高いほど高温・高速キャストでも粘着や欠点が発生しにくく、ドラムの温度・周速が低い場合と同様の品質を有する白色フィルムを製造できる傾向にあり、特に上限は設けないが、あまりに高すぎると、A層との共延伸性が悪化したり、B層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工する際には、受容層（もしくはアンカー層）との接着性が悪化する場合があるため、例えば、150℃以下であることが好ましい。B層のT<sub>c</sub>は、B層を構成するポリプロピレンの結晶性（IIなど）、上記に例示した結晶核剤やHMS-PPなどの添加量、下記に例示する非相溶性樹脂、無機粒子、有機粒子などの添加量により制御できる。B層のT<sub>c</sub>は、さらに好ましくは120～145℃、最も好ましくは123～130℃である。

[0089] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層を構成するポリプロピレンのアイソタクチックインデックス（II）は、95～99.8%であることが好ましい。IIが上記範囲未満であると、B層上に受容層を形成して感熱転写記録用受容シートとして用いる際に、サーマルヘッドからの熱に対する耐熱性に劣り、転写エネルギーによっては、感度が低くなる場合がある。IIが上記範囲を超えると、白色フィルムの製造工程において、破れが発生し、延伸性に劣る場合がある。B層を構成するポリプロピレン樹脂のIIIは、より好ましくは97～99.5%である。

[0090] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層は、空隙率が0.1～5%であることが好ましい。ここで、B層の空隙率は、下記の通り、特定条件で調整したフィルム断面を特定条件にてSEMで観察した際に、ボイドがスキン層に占める割合を求めたものである。B層の空隙率が上記範囲未満であると、B層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートとして用いる際に、低エネルギーでの感度が低下したり、これが原因で高速印画性に劣る場合がある。B層の空隙率が上記範囲を超えると、白色フィルムのB層表面が、層状に割れやすくなり（当該業者は、この現象を劈開しやすくなるという）、B層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工する際には、受容層（もしくはアンカー層）との見掛けの接着性が悪化する場合がある。B層の空隙率は、より好ましくは0.2～3%、さらに好ましくは0.2～2%である。

[0091] 該B層に上記態様のボイドを形成するためには、その製造工程において、未延伸

シート製造時の金属ドラム表面温度を、例えば、100ー130℃の高い温度に設定することが重要であるが、ボイドの形成を促進させるために、下記に例示する非相溶性樹脂、無機粒子、有機粒子などをB層を構成するポリプロピレンに添加してもよい。ここで、これらを添加することは、ボイド形成促進はもちろんのこと、フィルム表面に微細な凹凸を形成して滑り性を向上させることにも有効な場合がある。

[0092] 上記、B層に好ましく添加できる非相溶性樹脂としては、特に限定されないが、本発明の第2、第3の形態で開示した白色フィルムのB層に添加できるポリプロピレン樹脂に非相溶な樹脂が同様に使用できる。

[0093] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層に用いる非相溶性樹脂としては、取り扱い性、製造コスト(原料価格)、ポリプロピレンへの分散性、ボイド形成などの観点から、公知のポリメチルペンテン、ポリカーボネート、飽和ポリエステルを用いることが特に好ましい。

[0094] 上記ポリメチルペンテンは、公知のものを使用できるが、そのメルトフローレイト(MFR; 260℃、5kgの条件下で測定する)は、5ー100g/10分であることが好ましい。MFRが上記範囲未満であったり、上記範囲を超えると、ポリプロピレン中に粗大に分散したポリメチルペンテン成分が形成され、B層に粗大なボイドが形成される場合があり、B層が劈開しやすくなる場合がある。ポリメチルペンテンのMFRは、より好ましくは8ー80g/10分、更に好ましくは10ー60g/10分である。

[0095] また、上記ポリカーボネートのMFR(300℃、1.2kgの条件下で測定する)は、10ー100g/10分であることが好ましい。MFRが上記範囲未満であったり、上記範囲を超えると、ポリプロピレン中に粗大に分散したポリカーボネート成分が形成され、B層に粗大なボイドが形成される場合があり、B層が劈開しやすくなる場合がある。MFRは、より好ましくは20ー80g/10分である。

[0096] また、上記ポリカーボネートのガラス転移温度(Tg)は、100ー180℃であることが好ましい。Tgが上記範囲未満であると、二軸延伸の過程でB層にボイドを形成する際に、ポリカーボネートがつぶれて、ボイドが形成されない場合がある。Tgが上記範囲を超えると、ポリプロピレン中にポリカーボネートが粗大に分散し、B層に粗大なボイドが形成される場合があり、B層が劈開しやすくなる場合がある。Tgは、より好ましく

は120ー170℃である。また、非相溶性樹脂として、他の非晶性樹脂を用いる場合も同様に、そのT<sub>g</sub>が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0097] 本発明の第4の形態の白色フィルムのB層に添加する非相溶性樹脂の添加量は、B層の樹脂全体の全量に対して、1ー10重量%であることが好ましい。非相溶性樹脂の添加量が上記範囲未満であると、B層に実質的な量のボイドが形成されない場合がある。非相溶性樹脂の添加量が上記範囲を越えると、B層に必要以上の量のボイドが形成され、B層が劈開しやすくなる場合がある。非相溶性樹脂の添加量は、好ましくは1ー8重量%、さらに好ましくは2ー5重量%である。

[0098] また、上記した非相溶性樹脂の平均分散径は、0.2ー2  $\mu$ mであることが好ましい。平均分散径が上記範囲未満であると、実質的な量のボイドが形成されない場合がある。平均分散径が上記範囲を越えると、白色フィルムや感熱転写記録用受容シーツの製造工程において非相溶性樹脂が脱落したり、粗大なボイドが形成され、B層が劈開しやすくなる場合がある。非相溶性樹脂の平均分散径は、より好ましくは0.3ー1.5  $\mu$ mである。

[0099] また、本発明の第4の形態の白色フィルムのB層に好ましく添加できる無機粒子としては、特に限定されないが、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、酸化亜鉛(亜鉛華)、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化ランタン、酸化マグネシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛、塩基性炭酸鉛(鉛白)、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸鉛、硫化亜鉛、マイカ、雲母チタン、タルク、クレー、カオリン、フッ化リチウム、フッ化カルシウム等から選ばれる少なくとも1種の粒子が挙げられる。。

[0100] 上記有機粒子とは、高分子化合物を架橋剤を用いて架橋した粒子である。B層に好ましく添加できる有機粒子としては、特に限定されないが、例えば、ポリメトキシシラン系化合物の架橋粒子、ポリスチレン系化合物の架橋粒子、アクリル系化合物の架橋粒子、ポリウレタン系化合物の架橋粒子、ポリエステル系化合物の架橋粒子、フッ化物系化合物の架橋粒子等から選ばれる少なくとも1種の粒子が挙げられる。

[0101] 上記無機粒子および有機粒子の添加量は、B層の樹脂全体の全量に対して、0.0

3〜5重量%であることが好ましい。添加量が上記範囲未満であると、B層に実質的な量のボイドが形成されなかったり、未添加の場合に比較して滑り性がそれほど向上しない場合がある。添加量が上記範囲を越えると、白色フィルムや感熱転写記録用受容シートの製造工程において、粒子が脱落して工程を汚す場合がある。無機粒子および有機粒子の添加量は、より好ましくは0.05〜3重量%である。

[0102] また、これら無機粒子および有機粒子は、B層に実質的な量のボイドを形成する必要がない場合でも、フィルムの滑り性を向上させることを目的として、添加しても構わない。この場合の添加量は、0.02〜1重量%であることが、ブロッキング防止、滑り性向上などの観点から好ましい。より好ましくは0.05〜0.5重量%である。

[0103] 上記無機粒子および有機粒子は、白色フィルムや感熱転写記録用受容シートの製造工程において、脱落が少ないことから、球状であることが好ましい。

[0104] 本発明の本発明の第4の形態の白色フィルムのB層に添加する無機粒子および有機粒子の平均粒径は、0.5〜5  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。平均粒径が上記範囲未満であると、B層に実質的な量のボイドが形成されなかったり、未添加の場合に比較して滑り性がそれほど向上しない場合がある。平均粒径が上記範囲を越えると、白色フィルムや感熱転写記録用受容シートの製造工程において、粒子が脱落して工程を汚したり、白色フィルムを重ねて擦った時にフィルム表面が傷つきやすくなる場合がある。無機粒子および有機粒子の平均粒径は、より好ましくは0.8〜3  $\mu\text{m}$  である。

[0105] 上記した非相溶性樹脂、無機粒子、有機粒子は、添加することにより、白色フィルムや感熱転写記録用受容シートの製造工程において、粒子が脱落して工程を汚す傾向にある場合には、実質的に添加しない方が好ましく、適宜添加量を選択すればよい。

[0106] 本発明の第2〜4の形態の白色フィルムのB層厚みは0.1〜5  $\mu\text{m}$  の範囲であり、A層の両面に積層されていることが、製膜工程及び感熱転写記録用受容シート製造工程での走行性がよくまた劈開を防止できるので好ましい。B層の厚みが上記範囲未満であると、均一な厚みで積層することが困難になったり、折れしわ耐性が悪化する場合がある。B層の厚みが上記範囲を越えると、B層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工した際に、感度が低下する場合がある。B層の厚みは、

好ましくは $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim 4\mu\text{m}$ である。

[0107] また、本発明の第1の形態の白色フィルム及び第2、3の形態の白色フィルムのB層の表面光沢度は $10\sim 145\%$ であることが必要である。表面光沢度が $10\%$ 未満では、感熱転写記録用受容シートとして用いたときに、画像や文字がぼやけて見え、 $145\%$ を越えると画像や文字が反射して見えにくくなるので好ましくない。

[0108] 本発明の第4の形態白色フィルムのB層の表面光沢度は、 $30\sim 145\%$ である。

[0109] ここで、B層の表面光沢度とは、白色フィルムのB層表面について測定した値である。また、B層がA層の両面に積層されている場合には、いずれか一方のB層の表面光沢度が上記範囲を満たせば、本発明の目的が達成される。表面光沢度を上記範囲とすることにより、本発明の白色フィルムを基材とした感熱転写記録用受容シートに画像を印画した際に、画像や文字がぼやけたり、受容シート表面で光が反射され、画像や文字が見えにくくならず、優れた画像の視認性を実現できる。表面光沢度は、対象となるB層を構成するポリプロピレン樹脂の結晶性(IIやmmmmなど)や原料組成、キャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件や延伸工程における延伸条件などにより制御できる。これらのうち、特にB層に $\beta$ 晶核剤を添加する場合には、上記の通り、得られる白色フィルムにフィルム表裏に貫通したボイド(いわゆる貫通孔)が形成され、表面光沢度が低下する場合があるので、その選択には注意が必要である。B層の表面光沢度は、より好ましくは $70\sim 130\%$ 、さらに好ましくは $85\sim 128\%$ である。

[0110] 本発明の第1の形態の白色フィルムおよび第2、第3の形態の白色フィルムのB層の平均表面粗さ(Ra)は、 $0.02\sim 1\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。第4の形態の白色フィルムのB層の平均表面粗さ(Ra)は、 $t_{1/2}$ の速度を速くしたことにより平滑となり、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。Raが上記範囲未満であると、白色フィルムの滑り性が悪化し、フィルムもしくは感熱転写記録用受容シートの製造工程で白色フィルムもしくは受容シートにしわが入る場合がある。Raが $1\mu\text{m}$ を超えると、表面光沢度が必要以上に低くなったり、白色フィルム製造時の巻き取り工程や感熱転写記録用受容シート製造時の加工工程で、金属ロールを通過した際に白色フィルムもしくは受容シートに傷が付く場合がある。B層に用いるポリプロピレン(もしくはポリプロピ

レン系樹脂)の結晶性(IIやmmmmなど)やキャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件(金属ドラム温度、金属ドラムの周速、得られる未延伸シートの厚みなど)や延伸工程における延伸条件(延伸方向(縦もしくは横)、延伸方式(縦―横もしくは横―縦逐次二軸延伸、同時二軸延伸、二軸延伸後の再延伸など)、延伸倍率、延伸速度、延伸温度など)などにより制御できる。Raは、より好ましくは0.05〜0.50  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.15〜0.45  $\mu\text{m}$ である。

[0111] 本発明の第2〜4の形態の白色フィルムには、スキン層として上記のB層以外の他の層(以下、単にC層と略称する場合がある)を積層しても構わない。C層を積層し、3層積層フィルムとする場合は、そのフィルム構成は、B層/A層/C層(/は、積層界面を示す)となる。この構成の白色フィルムを、感熱転写記録用受容シートに加工する際には、受容層(アンカー層)は、B層上に設置しても、C層上に設置してもよいが、白色フィルムの製造工程において、未延伸シート製造時にB層側の面を金属ドラムに密着させて高速製膜し、感熱転写記録用受容シートの製造工程において、B層の反対面に積層したC層上に受容層を設置することが特に好ましい。これにより、白色フィルムを高速で製膜でき、同時にC層を適宜選択することにより、受容層の密着力も向上できる。

[0112] 上記C層を構成する樹脂は、ポリオレフィン系樹脂であることが、C層と隣接する層との接着性などの観点から好ましく、ポリプロピレン樹脂であることが、フィルムの耐熱性などの観点からより好ましい。

[0113] 上記C層に用いるポリプロピレン樹脂は、主としてプロピレンの単独重合体から構成されることが好ましいが、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリプロピレンと他の不飽和炭化水素の単量体成分が共重合された重合体であってもよいし、プロピレンとプロピレン以外の単量体成分が共重合された重合体がブレンドされてもよいし、プロピレン以外の不飽和炭化水素の単量体成分の(共)重合体がブレンドされてもよい。このような共重合成分やブレンド物を構成する単量体成分としては、特に限定されないが、例えば、エチレン、プロピレン(共重合されたブレンド物の場合)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、5-エチルヘキセン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、ビニルシクロ

ヘキセン、スチレン、アリルベンゼン、シクロペンテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、アクリル酸およびそれらの誘導体などが挙げられる。

- [0114] 該C層上に受容層(アンカー層)を設置する場合には、これらのうち、低立体規則性ポリプロピレンやエチレン・プロピレンランダム共重合体などを用いることが、A層との共延伸性と受容層(アンカー層)との接着性を両立させるために特に好ましい。
- [0115] 上記低立体規則性ポリプロピレンの立体規則性(mmmm)は、受容層(アンカー層)との接着性の観点から、70〜90%であることが好ましい。mmmmが上記範囲未満であると、B層上に受容層を形成して感熱転写記録用受容シートとして用いる際に、サーマルヘッドからの熱に対する耐熱性に劣り、転写エネルギーによっては、感度が低くなる場合がある。mmmmが上記範囲を超えると、受容層(アンカー層)との接着力が実質的に向上しない場合がある。mmmmは、より好ましくは72〜85%である。また、受容層(アンカー層)との接着力が更に向上する場合があるので、この低立体規則性ポリプロピレンには、エチレンが共重合されていてもよい。
- [0116] 上記C層のエチレン・プロピレンランダム共重合体のエチレン共重合量は、1〜5重量%であることが好ましい。エチレン共重合量が上記範囲未満であると、受容層(アンカー層)との接着力が実質的に向上しない場合がある。エチレン共重合量が上記範囲を超えると、B層上に受容層を形成して感熱転写記録用受容シートとして用いる際に、サーマルヘッドからの熱に対する耐熱性に劣り、転写エネルギーによっては、感度が低くなる場合がある。エチレン共重合量は、より好ましくは1〜3重量%である。
- [0117] 該C層の厚みは、0.1〜5  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。C層の厚みが上記範囲未満であると、均一な厚みで積層することが困難になる場合がある。C層の厚みが上記範囲を越えると、C層上に受容層を設置して感熱転写記録用受容シートに加工した際に、感度が低下する場合がある。C層の厚みは、好ましくは0.5〜4  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1〜4  $\mu\text{m}$  である。
- [0118] 該C層の積層方法としては、共押出、インライン・オフライン押出ラミネート、インライン・オフラインコーティング、物理蒸着、化学蒸着、スパッタリングなどが挙げられるが、これらのうちいずれかに限定されるわけではなく、随時最良の方法を選択すればよ



い。単にB層／A層／C層の構成で積層する場合には、低コストで積層できるため、共押出を用いることが好ましい。

[0119] 本発明の第4の形態の白色フィルムのA層、B層、C層には、上記した以外の公知の添加剤、例えば酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、滑り剤、ブロッキング防止剤、充填剤などを本発明の目的が損なわれない程度に含有させてもよい。

[0120] 本発明の第1〜3の形態の白色フィルムの比重は、0.2〜0.8であることが好ましい。また、本発明の第4の形態の白色フィルムの比重は、0.3〜0.7である。比重をこの範囲に制御することにより、感熱転写記録用受容シートに加工した際の感度が高く、かつ力学強度が適度に高く、白色フィルムや感熱転写記録用受容シートの製造工程において、巻取り性や加工性に優れる。本発明の白色フィルムの比重は、ポリプロピレン樹脂に好ましく添加する $\beta$ 晶核剤の添加量やA層とB層、C層の厚みの比率、その製造工程においては、キャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件や延伸工程における延伸条件、熱処理条件などにより制御できる。これらのうち、キャスト工程では第1の形態の白色フィルムおよび第2〜4の形態の白色フィルムのA層に均一かつ多量の $\beta$ 晶を形成させ、延伸工程では面積倍率、特に縦延伸倍率などが特に重要である。本発明の白色フィルムの比重は、低いほど感熱転写記録用受容シートに加工した際の感度が高い傾向にあり好ましいが、低すぎると、白色フィルムや感熱転写記録用需要シートの製造工程において、フィルムが伸びたり、シワが入ったり、破断したり（当該業者は、これらの現象がみられた場合、そのフィルムを加工性に劣るという）、折れしわ耐性が悪化する場合がある。本発明の白色フィルムの比重は、より好ましくは0.33〜0.69、さらに好ましくは0.35〜0.65、最も好ましくは0.35〜0.62である。

[0121] また、本発明の第1〜3の形態の白色フィルムの熱伝導率は、0.14W/mK以下であり、好ましくは0.12W/mK以下であることが、感熱転写用記録用受容シートの感度を高めるために好ましい。熱伝導率が0.14W/mKを越えると、プリンターのサーマルヘッドの熱が放散して、プリンターリボンからの転写性が低下して、感熱転写記録用受容シートの感度（発色性）が低下するので好ましくない。熱伝導率の下限は、本発明の二軸配向白色ポリプロピレンフィルムのA層およびB層の厚み構成、空隙

率、トータル厚みから0.03W/mKであることが好ましい。

[0122] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムは、白色度が50%以上で、L値が50以上で、a値が−2〜5で、b値が−4〜0.01であることが、感熱転写記録用受容シートの感度を高くする上で好ましい。

[0123] 色差は、JIS Z 8722(2000)やJIS Z 8730(2002)に記載されているように、Richard S. Hunterの色差式を基に設計された、日本電色工業株式会社製の分光式色彩計SE-2000を用いて、反射法により測定した試料の白色度、L値、a値、b値である。白色度は、色の3刺激値を示すX、Y、Z値のうち、Y、Z値から、下記式にて求めた。

[0124] 白色度(%) =  $4 \times 0.847 \times Z\text{値} - 3 \times Y\text{値}$

L、a、bなる尺度はRichard S. Hunterにより工夫され、色差計で使用する尺度であり、色差計は色の品質管理に適当なるもので、米国及び国内で多く用いられている。色差計では、色立体における試料の色の位置をL、a、b値により定めることができる。L値が大きいほど明度が高く、すなわち明るいことを示す。a値が(+)側に大きいほど、赤の度合いが大きく、(−)側に大きいほど、緑の度合いが大きくことを示す。b値が(+)側に大きいほど、黄の度合いが大きく、(−)側に大きいほど、青の度合いが大きくことを示す。

[0125] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムの白色度は、50〜100%の範囲であることがより好ましい。白色度が上記範囲未満であると、感熱転写記録用受容シートに画像を印画した時に、画像が全体的に暗くなる場合がある。白色度は、より好ましくは60〜100%である。

[0126] 本発明の白色フィルムのL値は、50以上であることが好ましい。L値が上記範囲未満であると、感熱転写記録用受容シートに加工した時に、画像が不鮮明となる場合がある。L値は、より好ましくは60〜100である。

[0127] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムのa値は、−2〜5であることが好ましい。a値が上記範囲より+側に高いと、感熱転写記録用受容シートに画像を印画した時に、全体的に画像が赤みがかって見える場合がある。a値が上記範囲よりも一側に低いと、画像が緑がかって見える場合がある。a値は、より好ましくは−0.02〜3、さらに好ま

しくは $-0.02 \sim 1$ である。

- [0128] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムのb値は、 $-5 \sim -0.01$ であることが好ましい。b値が上記範囲よりも+側に高いと、感熱転写記録用受容シートに画像を印画した時に、全体的に画像の黄色みがかって見え、特に肌色などの低色彩色が黄色く見える場合がある。b値が上記範囲よりも-側に低いと、画像の青みがかって見える場合がある。b値は、より好ましくは $-4.5 \sim -2.7$ である。
- [0129] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムの光学濃度(OD)は、 $0.4 \sim 1$ であることが好ましい。ODが上記範囲未満であると、感熱転写記録用受容シートに画像を印画した時に、画像の印象が暗い場合がある。ODは、フィルムの厚みによって変化し、本発明では、フィルムの厚みが $35 \mu\text{m}$ で上記範囲であることが、フィルムの白色度とL、a、b値を好ましい範囲とできる場合がある。本発明の白色フィルムのODは、より好ましくは $0.65 \sim 0.82$ である。
- [0130] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムの白色度、L、a、b値、ODは、ポリプロピレン樹脂に好ましく添加する $\beta$ 晶核剤の添加量やA層とスキン層(B層、C層)の厚みの比率、その製造工程においては、キャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件や延伸工程における延伸条件などにより制御できる。
- [0131] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムのクッション率は、 $15 \sim 30\%$ であることが好ましい。クッション率が上記範囲未満であると、感熱転写記録用シートがサーマルヘッドに密着しにくくなり、サーマルヘッドからの熱が放散して転写シート(インクリボン)からの転写性が悪化する(感度が低下する)場合がある。クッション率が上記範囲を越えると、感熱転写記録用受容シートの折れしわ耐性が悪化する場合がある。クッション率は、A層のポリプロピレンに好ましく添加する $\beta$ 晶核剤の添加量やA層とスキン層(B層、C層)の厚みの比率、A層、B層、C層に用いるポリプロピレン(もしくはポリプロピレン系樹脂)の結晶性、その製造工程においては、キャスト工程における溶融ポリマーを固化させる際の結晶化条件や延伸工程における延伸条件などにより制御できる。クッション率は、より好ましくは $16 \sim 25\%$ である。
- [0132] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムの厚みは、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが、白色フィルムの生産性および感熱転写記録用受容シートの感度と折れしわ耐性の観点

から好ましい。本発明の白色フィルムの厚みは、より好ましくは20ー60  $\mu$  mである。

[0133] 本発明の第1ー4の形態の白色フィルムの少なくとも片面にコロナ放電処理を施し、フィルム表面の濡れ張力を35mN/m以上とすることは、処理面と受容層(アンカー層)との接着力、処理面と下記に例示するその他素材との接着力を高めるために好ましく採用することができる。この際、コロナ放電処理時の雰囲気ガスとしては、空気、酸素、窒素、炭酸ガス等から選ばれる少なくとも1種のガスが挙げられる。これらのうち、経済性の観点からは空気を用いることが好ましく、上記した接着性向上の観点からは窒素/炭酸ガスの混合系を用いることが好ましい。表面濡れ張力は、より好ましくは37mN/m以上である。表面濡れ張力の上限は、特に設けないが、過度な表面処理は表面を劣化させ、上記した接着性が逆に悪化する場合があるので、60mN/m以下であることが好ましい。

[0134] 本発明の第1ー4の形態の白色フィルムの少なくとも片面には、白色フィルムと受容層の間の接着力を高めるために、アンカー層を設置しても構わない。この際、受容シートは、白色フィルム/アンカー層/受容層となる。また、アンカー層は、第1の形態の白色フィルム、または第2ー4の形態の白色フィルムのコア層(A層;B層のみの片面積層の場合)、スキン層(B層、C層)上のいずれかに設置しても構わないが、樹脂組成を適宜選択することにより接着力を制御できることから、スキン層上に設置することが特に好ましい。

[0135] 上記アンカー層を構成する樹脂は、白色フィルムと受容層の間の接着力を実質的に高めることができるものであれば、特に限定されないが、例えば、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂等から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることが好ましい。これらの樹脂は、白色フィルムとの接着性の観点から、有機溶剤もしくは水に溶解または分散させたコーティング剤として調整することが好ましく、これを白色フィルム上にコーティング法により設置することが好ましい。

[0136] 上記アクリル系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸エステル共重合体等から選ばれる少なくとも1種の樹脂が挙げられる。

- [0137] 上記ポリエステル系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、芳香族ポリエステルであることが好ましい。
- [0138] 上記ポリウレタン系樹脂としては、特に限定されないが、例えば、アイオノマー型のポリエーテル系ウレタン、ポリエステル系ウレタン等から得られられるトリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-ナフタル酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などを用いることができる。
- [0139] また、ポリエステルウレタン系樹脂のジオール成分としてはエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの芳香族ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリ(オキシアルキレン)グリコールなどが挙げられる。
- [0140] また、ポリエステルウレタン系樹脂は、ジカルボン酸成分、ジオール成分の他にp-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸やアクリル酸(およびその誘導体)等が共重合されていても良く、さらに、これらは線状構造であるが、3価以上のエステル形成成分を用いて分枝状ポリエステルとすることもできる。
- [0141] ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールエタンの付加物などを挙げることができる。
- [0142] また、鎖伸張剤としては、ペンダントカルボキシル基含有ジオール類や例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、あるいはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン

、ジアミノシクロヘキシルメタンなどのジアミン類などが挙げられる。

[0143] ポリエステルウレタン系樹脂の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製“ハイドラン”(タイプ名:AP-40Fなど)などが挙げられる。

[0144] また、アンカー層を形成する際、膜の成形性や白色フィルムとの接着力を高めるために、上記コーティング剤に水溶性の有機溶剤として、N-メチルピロリドン、エチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド等から選ばれる少なくとも1種以上の有機溶剤を添加することが好ましい。特に、N-メチルピロリドンが、膜の成形性と接着力向上の効果が大きいので好ましい。

[0145] 上記有機溶剤の添加量は、ポリエステルウレタン系樹脂100重量部に対して、1〜15重量部であることが、コーティング剤の引火を防止し、臭気を抑制する観点から好ましく、さらに好ましくは3〜10重量部である。

[0146] さらに、水分散性ポリエステルウレタン系樹脂に架橋構造を導入して、アンカー層と白色フィルムの接着力を高めることが好ましい。このようなコーティング剤を調整する手法としては、特開昭63-15816号公報、特開昭63-256651号公報、特開平5-152159号公報などの方法が挙げられる。

[0147] 上記架橋剤としては、イソシアネート系化合物、エポキシ系化合物、アミン系化合物などから選ばれる少なくとも一種の架橋剤が挙げられ、コーティング剤に適宜添加する。

[0148] 上記イソシアネート系化合物としては、特に限定されないが、例えば、前記した、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0149] 上記エポキシ系化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、オルトフタル酸ジグリシジルエーテル、イソフタル酸ジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0150] 上記アミン系化合物としては、特に限定されないが、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン等のアミン化合物および、上記アミノ化合物にホルムアルデヒドや炭素数

が1ー6のアルコールを付加縮合させたアミノ樹脂、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。

[0151] 本発明の第1ー4の形態の白色フィルムとの接着力を高めるためには、アンカー層(コーティング剤)にはアミン系化合物を添加することが好ましい。架橋剤として用いるアミン系化合物の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製“ベッカミン”(タイプ名:APMなど)などが挙げられる。上記架橋剤の添加量は、水溶性ポリエステルウレタン系樹脂と水溶性有機溶剤の混合コーティング剤100重量部に対して、1ー15重量部であることが、耐薬品性を向上させたり、耐水性の悪化を抑制できることから好ましく、さらに好ましくは3ー10重量部である。架橋剤の添加量が上記範囲未満であると、接着性の改善効果が得られない場合があり、上記範囲を超えると、未反応で残存する架橋剤によると推定される、アンカー層と白色フィルムの間の接着力が低下する場合がある。

[0152] また、本発明の第1ー4の形態の白色フィルムを製膜する時間内で、上述のスキン層組成が完全に架橋して硬化するために、アンカー層(コーティング剤)には、少量の架橋促進剤を添加してもよい。

[0153] アンカー層に添加する架橋促進剤は、架橋促進の効果が高いので、水溶性の酸性化合物であることが好ましい。架橋促進剤としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、スルホン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、1,3-シクロペンタレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,4-ナフタール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸などが挙げられる。

[0154] これらの架橋促進剤の具体例としては、大日本インキ化学工業(株)製“キャタリスト”(タイプ名:PTSなど)などが挙げられる。

[0155] コーティング手法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアードクターコーターあるいはこれら以外の公知の塗布装置を用いて塗布する方法が好ましい。

- [0156] 本発明の白色フィルムに受容層を塗布した後の、感熱転写記録用受容シートの受容層表面の光沢度は、50%以上であることが、受容シートに画像を印画した時に、画像が鮮明となるので好ましい。受容層表面の光沢度は、より好ましくは70%以上である。受容層表面の光沢度は、高いほど上記の効果が大きいので好ましいので、特に上限は設けない。
- [0157] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムを用いた感熱転写記録用受容シートは、白色フィルムを単独で用いた受容シートであっても、他の素材と貼合わせた受容シートであってもよい。上記他の素材としては、特に限定されないが、例えば、普通紙、上質紙、中質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、樹脂含浸紙、エマルジョン含浸紙、ラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、グラシン紙、ラミネート紙などの紙、合成紙、不織布、あるいは他種フィルム等が挙げられる。
- [0158] また、本発明の白色フィルムを他の素材と貼合わせる場合、フィルムの受容層を設置する面と反対の面に貼合わせることが、感熱転写記録用受容シートのカールが小さいので好ましい。
- [0159] また、本発明の第1〜4の形態の白色フィルムに受容層を塗布した後の、受容層表面の光沢度は50%以上であることが、転写された印字や画像が鮮明となり好ましく、70%以上がより好ましい。
- [0160] 本発明の第1〜4の形態の白色フィルムの製造には、縦―横もしくは横―縦逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法、さらには二軸延伸後の再延伸などを用いることができ、特に限定されないが、生産性、装置の拡張性に優れた縦―横逐次二軸延伸法を用いることが好ましい。以下には、縦―横逐次二軸延伸法を用いた本発明の白色フィルムの製造方法の一例を説明するが、本発明は、かかる例のみに限定されるものではない。
- [0161] [本発明の第1の形態の二軸配向白色ポリプロピレンフィルム]  
β 晶比率が30%以上のポリプロピレン樹脂を、180〜280℃に加熱された押出機に供給して熔融させ、フィルターで濾過後、単層口金にて押出成形し熔融シートを得る。この時、HMS-PPまたはmLLDPEなどを上記ポリプロピレンに添加混合しても構わない。この熔融シートを、表面温度90〜130℃に保たれたドラム上に押出して



密着させ、非ドラム面から10〜130℃の風を吹き付けて冷却固化し、未延伸シートを作製する。この時、ドラム温度が高いほど二軸延伸後のフィルムの空隙率が高くなり、また、吹き付ける風の温度により表面光沢度が変化し、低温ほど光沢度が向上する。

[0162] 次に、フィルム内部にボイドを形成し、表面光沢度を高くするために、上記未延伸シートを70〜160℃に加熱したロール群またはオーブンに導き、フィルム温度を80〜150℃保たれた冷却ロール間に通し、延伸ロールと冷却ロールの周速差で長手方向（縦方向、すなわちフィルムの進行方向）に3〜7倍延伸し、30〜100℃のロール群で冷却する。続いて、長手方向に延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、120〜190℃に加熱した雰囲気中（フィルム温度：100℃〜165℃）で長手方向に垂直な方向（横方向）に5〜12倍に延伸することにより、フィルム内のボイド径が均一になり好ましい。その面積倍率（縦延伸倍率×横延伸倍率）は15倍〜84倍、製膜安定性から30倍〜60倍であることが好ましい。面積倍率が15倍未満であると得られるフィルムの表面光沢度が低く、また、気泡形成が不十分となり本発明のフィルムの特性が得られない、逆に面積倍率が84倍を超えると延伸時に破れを生じ易くなる傾向がある。

[0163] このようにして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、引き続きテンター内にて140〜170℃で1〜30秒間の熱処理を行ない、その後均一に徐冷後、室温まで冷却して巻き取ることにより、本発明の白色フィルムを得ることができる。なお、上記熱処理工程中では、必要に応じて横方向あるいは縦方向に3〜12%の弛緩処理を施してもよい。また、二軸延伸は逐次二軸延伸あるいは同時二軸延伸のいずれでもよく、また二軸延伸後に縦、横いずれかの方向に再延伸してもよい。

[0164] [本発明の第2〜4の形態の二軸配向白色ポリプロピレンフィルム]

押出機(a)と押出機(b)を有する複合製膜装置において、上記A層とする原料としてポリプロピレン樹脂を押出機(a)に供給して熔融して、複合口金内に導入する。一方、B層とする原料として、上記のポリオレフィン系樹脂、またはポリプロピレン樹脂（ホモポリプロピレン、エチレン又は $\alpha$ -オレフィン）を5重量%以下共重合したポリプロピレン樹脂、または、半結晶化時間( $t_{1/2}$ )が60秒以下であるポリプロピレン樹脂を、

加熱された押出機(b)に供給し、180ー280℃で熔融混練させ、フィルターで濾過した後、複合口金内に導入し、片方の表面あるいは両方の表面に積層する。この際、上記した他の層のC層を積層する際には、別途押出機(c)を用意し、C層とする樹脂を、180ー280℃で熔融混練させ、フィルターで濾過した後、複合口金内でB層をなす樹脂層と反対の表面に積層すればよい。

[0165] この熔融ポリマーを積層した複合シートを口金から押出し、表面温度を90ー130℃に保持したドラム上に密着させながら固化させる(当該業者は、この工程をキャスト工程という)。白色フィルムのA層、B層、C層に対応する上記複合シートを構成する各層をそれぞれAc層、Bc層、Cc層と以下称する。Ac層とBc層、Cc層の厚み構成およびフィルム厚みは、各押出機からの熔融ポリマーの押出量により制御できる。この際、ドラム温度が高ければ高いほど、Ac層の $\beta$ 晶の生成量が高くなるため、二軸延伸後のフィルムの比重が低くなるが、あまりに高すぎるとシートがドラムに粘着したり、二軸延伸後のシートの金属ドラムと接触する面(以下、単にD面と略称する場合がある)にクレータ状の欠点が発生する場合がある。上記Bc層/Ac層/Cc層の3層構成において、Bc層が金属ドラムと接触するようにシートが密着させられれば(シートのBc層側の面がD面に対応する)、ドラム温度を高くしたり、ドラム周速を高くしても、シートがドラムへ粘着せず、未延伸シートの $\beta$ 晶の生成量を高く保持できる。また、二軸延伸後のB層表面にクレータ状の欠点が発生しない。

[0166] この際、金属ドラムへの接触時間は3ー60秒であることが好ましい。ここで、金属ドラムへの接触時間とは、上記キャスト工程において、熔融ポリマーがドラム上に最初に着地した時点を開始時間(=0秒)とし、未延伸シートがドラムから剥離した時点までに要する時間を意味する。金属ドラムへの接触時間が上記範囲未満であると、上記剥離時点において未延伸シートがドラムに粘着したり、未延伸シートに生成する $\beta$ 晶が少ない(未延伸シートの $\beta$ 晶比率が低い)ために、二軸延伸後のフィルムの比重が必要以上に高くなる場合がある。金属ドラムへの接触時間が上記範囲を越えると、金属ドラムの大きさにもよるが、必要以上に金属ドラムの周速が低く、生産性が著しく悪化する場合がある。金属ドラムへの接触時間は、より好ましくは、5ー45秒、さらに好ましくは、7ー20秒である。

- [0167] 上記冷却ドラムへの密着方法としては、静電印可（ピンニング）法、水の表面張力を利用した密着方法、エアーナイフ法、プレスロール法、水中キャスト法などのうちいずれの手法を用いてもよいが、本発明の白色フィルムを得る手法としては、厚み制御性が良好で、その吹き付けエアーの温度により冷却速度を制御可能であるエアーナイフ法を用いることが好ましい。
- [0168] ここで、エアーナイフ法では、エアーはシートの金属ドラムと接触しない面（以下、単にND面と略称する場合がある）に吹き付けられる。このエアー温度は、10〜130℃とすることが好ましく、エアー温度により表面光沢度を制御でき、低温ほど光沢度が向上する。
- [0169] 次に、フィルムのA層に無核のボイドを形成し、フィルムの少なくとも片面の表面光沢度を高くするために、上記未延伸積層シートを70〜160℃に加熱したロール群またはオープンに導入して、予熱し、フィルム温度を80〜150℃にした後、表面温度を80〜140℃に保たれたハードクロムメッキした金属ロールとゴムロールのロール対（延伸ロール）と、表面温度を30〜100℃に保たれたハードクロムメッキした金属ロールとゴムロールのロール対（冷却ロール）の間を通過させ、延伸ロールと冷却ロールの周速差で縦方向（フィルムの進行方向）に3〜7倍延伸し、30℃〜100℃のロール群で冷却する。
- [0170] ここで、上記フィルム温度や縦方向の延伸倍率は、二軸延伸後のフィルムの比重を制御する上で重要である。即ち、フィルム温度が低いほど、比重は低くなり、延伸倍率が高いほど、比重は低くなる。また、ロールを駆動させるモーターには容量がある。延伸応力を低く抑えることにより、容量が低いモーターを用いても延伸できるため、設備投資が不要となる。本発明の白色フィルムでは、上記のように、高速キャスト時にも粘着や欠点を抑制して、未延伸シートの $\beta$ 晶比率を高く保持できるため、フィルム温度を高く、もしくは縦延伸倍率を低くしても目的とする二軸延伸後の比重を達成できるため、延伸応力を低く抑えることができる。
- [0171] 続いて、縦方向に延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、120〜190℃に加熱した雰囲気中（フィルム温度：100℃〜165℃）で縦方向に垂直な方向（横方向）に5〜12倍に延伸する。

[0172] ここで、縦―横二軸延伸の面積倍率(縦延伸倍率×横延伸倍率)は15―84倍、製膜安定性から30―60倍であることが好ましい。面積倍率が上記範囲未満であると、二軸延伸後の白色フィルムの表面光沢度が低かったり、ボイドの形成量が不十分で本発明のフィルムの特性が得られない場合がある。面積倍率が上記範囲を超えると、延伸時に破れが多発する場合がある。

[0173] このようにして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を向上させるために、引き続きテンター内で140―170℃で1―30秒間の熱処理を行い、その後均一に徐冷後、室温まで冷却して巻き取ることにより、本発明の白色フィルムを得ることができる。なお、上記熱処理工程中では、必要に応じて横方向あるいは縦方向に3―12%の弛緩処理を施してもよい。

[0174] このようにして得られた本発明の白色フィルムの表面には、受容層の塗布または他基材と貼り合わせる際に、層間接着力を高めるために、上記に例示した雰囲気ガス中で適宜コロナ放電処理を行い、巻き取る。

[0175] ここで、白色フィルムの製造工程中でアンカー層を設置することも可能である。即ち、上記縦延伸フィルム上にアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂などを塗布し、引き続きテンターに導入して横延伸、乾燥するインラインコーティング法は、低コストでアンカー層を設置できることから、好ましく用いられる。インラインコーティング法では、縦延伸フィルムのアンカー層を設置する面には、アンカー層を塗布する前に、予めコロナ放電処理を行うことが、白色フィルムとアンカー層の間の接着力を高められるので好ましい。勿論、アンカー層はオフラインコーティング法を用いて設置することもできる。

[0176] [特性の測定方法および評価方法]

本発明の特性値は、次の評価方法、評価基準により求められる。

[0177] (1) A層が実質的に無核のボイドを有することの判定

凍結ミクロトーム法を用い、-100℃で白色フィルムの横方向―厚み方向断面を採取した。得られた白色フィルムの断面に、Ptをコートした後、下記条件にて走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて断面を観察し、断面像を採取した。なお、サンプル調製および断面観察は、(株)東レリサーチセンター(TRC)にて行った。

- ・装置 : (株) 日立製作所製超高分解能電解放射型走査電子顕微鏡(UHR-FE-SEM S-900H)
- ・加速電圧: 2kV
- ・観察倍率: 5000倍。

[0178] 得られた断面像を用いて、断面の $1000 \mu\text{m}^2$ あたりに存在する全てのボイド(境界線を有する単独ボイド)を計測した。さらに、全ボイドのうち、内部に核を有するボイドを計測し、全ボイド数に占める内部に核を有するボイド数の割合を百分率で算出した(単位: %)。なお、断面像は、 $1000 \mu\text{m}^2$ の観察面積が得られるように必要なだけ、観察箇所を変えて採取した。

[0179] 本発明では、A層を上記手法で観察し、全ボイド数に占める内部に核を有するボイド数の割合が、5%以下である場合、該A層が実質的に無核のボイドを有すると判定し、○とした。また、5%を越える場合を×とした。

[0180] なお、“核を有する”ことは、ポリプロピレンにボイドを形成しうる、球状、または繊維状、または不定形状、またはその他の形状をした、非相溶性樹脂、または無機粒子、または有機粒子が、1個の境界線を有する単独ボイド中に、1個以上存在することを意味する。

[0181] (2) 半結晶化時間( $t_{1/2}$ )

Seiko Instruments製熱分析装置RDC220型を用いて、JIS K 7122(1987)に基づいて測定した。窒素雰囲気下で5mgのB層の樹脂全体(サンプル)を、 $50^\circ\text{C}$ /分の速度で $280^\circ\text{C}$ まで昇温した。昇温完了後、 $280^\circ\text{C}$ で5分間待機させた。引き続き、 $50^\circ\text{C}$ /分の速度で $125^\circ\text{C}$ まで冷却した。冷却完了後、 $125^\circ\text{C}$ で待機させ、試料を等温結晶化させた。この際、 $125^\circ\text{C}$ に最初に到達した時点を開始時間(=0分)とした。その後、サンプルの結晶化に伴い、発熱ピークが現れる。本発明では、横軸を時間とした熱量曲線において、上記開始時間から発熱ピークの頂点までの時間を半結晶化時間( $t_{1/2}$ )として測定した(単位: 秒)。なお、横軸を時間とした熱量曲線において、発熱ピークの頂点が上記開始時間前に現れる、即ち本手法で測定できない極めて結晶化速度が高い場合は、0秒()と表す。なお、サンプルの形状は、B層の樹脂全体であれば、何を用いても構わないが、取り扱いが容易なので、チップ状である

ことが好ましい。また、白色フィルムのスキン層(B層)から、カッターナイフなどでB層を必要量削り取ることにより、サンプルを準備してもよい。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた $t_{1/2}$ の平均値を当該サンプルの $t_{1/2}$ とした。

[0182] (3) 比重

白色フィルムの比重は、高精度電子比重計SD-120L(ミラージュ貿易(株)製)を用い、長手方向(MD)30mm×幅方向(TD)40mmのサイズに切り出したサンプルについて、JIS K 7112(1999)のA法(水中置換法)に準じて23℃、65%RHにて測定した。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた比重の平均値を当該サンプルの比重とした。

[0183] (4)  $\beta$  晶活性の確認

[フィルム全体に関する確認]

Seiko Instruments製熱分析装置RDC220型を用いて、JIS K 7122(1987)に基づいて測定した。5mgの白色フィルム(サンプル)をアルミニウムパンに封入して装填し、当該装置にセットした。窒素雰囲気下で、10℃/分の速度で30℃から280℃まで昇温した(以下、この際得られる熱量曲線をファーストランの熱量曲線と略称する場合がある)。昇温完了後、280℃で5分間待機させた。引き続き、10℃/分の速度で30℃まで冷却した。冷却完了後、30℃で5分間待機させた。次いで、再度10℃/分の速度で280℃まで昇温した(以下、この際得られる熱量曲線をセカンドランの熱量曲線と略称する場合がある)。この際に得られるセカンドランの熱量曲線において、140℃以上160℃未満に $\beta$  晶の融解に伴う吸熱ピークが観測される場合に、該フィルム(原料ポリプロピレン)が $\beta$  晶活性を有するものと判定した。なお、ここでいう吸熱ピークとは、融解熱量が10mJ/mg以上であるものをいう。また、融解熱量は、熱量曲線が昇温に伴いベースラインから吸熱側にずれ、次いでベースラインの位置に戻るまでのベースラインと熱量曲線で囲まれる面積であり、融解開始温度位置からベースライン上に熱量曲線の交点まで高温側に直線を引き、この面積をコンピュータ処理して求めた。なお、熱量曲線が吸熱側にずれ、完全にベースラインの位置に戻らず、再び吸熱側にずれる場合には、再び吸熱側にずれ始める極大点からベースラインに垂線を下ろし、熱量曲線とベースラインと垂線で囲まれる面積とすればよい。

[0184] また、上記の手法で140～160℃に融解ピークが存在するが、 $\beta$  晶の融解に起因するものか不明確な場合は、140～160℃に融解ピークが存在することと、広角X線回折法による回折プロファイルで $\beta$  晶に起因する回折ピークが存在することをもって $\beta$  晶活性を有するものと判定すればよい。

[0185] 下記に広角X線回折法の測定条件を示す。

- ・サンプル: 本発明のフィルムを、方向を揃えて、熱プレス調整後のサンプル厚さが1 mm程度になるよう重ね合わせた後、これを0.5 mm厚みのアルミ板で挟み、280℃で熱プレスして融解・圧縮させた。得られたシートを、アルミ板ごと100℃の沸騰水中に5分間浸漬して結晶化させ、その後25℃の雰囲気下で冷却して得られるシートを幅1 mmに切り出したものを測定に供した。

- ・X線回折装置: 理学電気(株)製 4036A2

- ・X線源 : CuK $\alpha$  線(Niフィルター使用)

- ・出力 : 40 kV、20 mA

- ・スリット系 : 2 mm  $\phi$  - 1° - 1°

- ・検出器 : シンチレーションカウンター

- ・計数記録装置: 理学電気(株)製 RAD-C型

- ・測定方法 :  $2\theta / \theta$  スキャン(ステップスキャン、 $2\theta$  範囲10～55°、0.05° ステップ、積算時間2秒)。

[0186] 得られた回折プロファイルに、 $2\theta = 16.1 \sim 16.4^\circ$  付近に $\beta$  晶の(300)面による最も回折強度が強い回折ピークが観測されればよい。なお、ポリプロピレンの結晶型( $\alpha$  晶、 $\beta$  晶)の構造、得られる広角X線回折プロファイルなどは、例えば、エドワード・P・ムーア・Jr. 著、“ポリプロピレンハンドブック”、工業調査会(1998)、p. 135～163; 田所宏行著、“高分子の構造”、化学同人(1976)、p. 393; ターナー・ジョーンズ(A. Turner-Jones)ら、“マクロモレキュラー ケミ”(Macromol. Chem.), 75, p. 134～158や、これらに挙げられた参考文献なども含めて多数の報告があり、それを参考にすればよい。

[0187] 上記確認は、二軸延伸後のフィルムは勿論のこと、対応する未延伸シートについて測定しても構わない。

[0188] 本発明では、 $\beta$  晶活性を有するものを○、有さないものを×とした。

[B層に関する確認]

上記同様の手法により、B層の樹脂全体について熱量曲線を採取し、判定した。なお、サンプルの形状は、B層の樹脂全体であれば、何を用いても構わないが、取り扱いが容易なので、チップ状であることが好ましい。また、白色フィルムのスキン層(B層)から、カッターナイフなどでB層を必要量削り取ることにより、サンプルを準備してもよい。

[0189] (5)二軸配向の判別

フィルムの配向状態を、フィルムに対して以下に示す3方向からX線を入射したX線回折写真から判別する。

- ・Through入射:フィルムの縦方向(MD)・横方向(TD)で形成される面に垂直に入射
- ・End入射 :フィルムの横方向・厚み方向で形成される面に垂直に入射
- ・Edge入射 :フィルムの縦方向・厚み方向で形成される面に垂直に入射。

[0190] なお、サンプルは方向を揃えて重ね合わせ、厚さ1mm程度に調整した後、幅1mm程度に切り出し、測定に供した。

[0191] X線回折写真は以下の条件でイメージングプレート法により測定した。

- ・X線発生装置 :理学電気(株)製 4036A2型
- ・X線源 :CuK  $\alpha$  線(Niフィルター使用)
- ・出力 :40Kv、20mA
- ・スリット系 :1mm  $\phi$  ピンホールコリメータ
- ・イメージングプレート:FUJIFILM BAS-SR
- ・撮影条件 :カメラ半径40mm、露出時間5分。

[0192] ここで、フィルムの無配向、一軸配向、二軸配向の別は、例えば、松本喜代一ら、“繊維学会誌”、第26巻、第12号、1970年、p. 537-549;松本喜代一著、“フィルムをつくる”、共立出版(1993)、p. 67-86;岡村誠三ら著、“高分子化学序論(第2版)”, 化学同人(1981)、p. 92-93などで解説されているように、以下の基準で判別できる。



- ・無配向 : いずれの方向のX線回折写真においても実質的にほぼ均等強度を有するデバイ・シェラー環が得られる
- ・縦一軸配向: End入射のX線回折写真においてほぼ均等強度を有するデバイ・シェラー環が得られる
- ・二軸配向 : いずれの方向のX線回折写真においてもその配向を反映した、回折強度が均等ではない回折像が得られる。

本発明では、フィルムが上記の二軸配向の基準を満たせばよい。

[0193] (6) 結晶化温度( $T_c$ )、融解温度( $T_m$ )

Seiko Instruments製熱分析装置RDC220型を用いて、JIS K 7122(1987)に基づいて測定した。窒素雰囲気下で5mgの樹脂全体(フィルムサンプル)を、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で $280^{\circ}\text{C}$ まで昇温した際に、樹脂の融解に伴う吸熱ピークの主ピーク温度を融解温度( $T_m$ )とした。昇温完了後、 $280^{\circ}\text{C}$ で5分間待機させた。引き続き、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で $30^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。この際、溶融状態からの結晶化に伴う発熱ピークの頂点温度を結晶化温度( $T_c$ )とした(単位: $^{\circ}\text{C}$ )。なお、サンプルは、A層およびB層の樹脂全体であれば、チップ形状であることが好ましいが、第2〜4の形態の白色フィルムでは、各層の $T_c$ 、 $T_m$ を求めるために、下記(7)のスキン層(B層)の空隙率を求める際に得た画像を基に、下記(19)で求めた各層の厚みを基に、スキン層(B層)をカッターナイフなどで必要量削り取ることにより準備してもよい。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた $T_c$ 、 $T_m$ の平均値を当該サンプルの $T_c$ 、 $T_m$ とした。

[0194] (7) スキン層(B層)の空隙率

観察倍率を10000倍にしたこと以外は、(1)と同様の方法で、白色フィルムのスキン層(B層)の断面を観察し、観察箇所を変えて断面像を10点採取した。

[0195] 得られた断面像の上にOHPシート(セイコーエプソン(株)製EPSON専用OHPシート)を乗せた。次に、OHPシート上にスキン層(B層)のボイド(空隙)のみをマジックペンで黒く塗りつぶした。得られたOHPシートの画像を、下記条件で読み込んだ。

- ・スキャナ : セイコーエプソン(株)製GT-7600U
- ・ソフト : EPSON TWAIN ver. 4. 20J

- ・イメージタイプ:線画

- ・解像度 :600dpi。

[0196] 得られた画像を、(株)プラネトロン製Image-Pro Plus、Ver. 4. 0 for Windowsを用いて、画像解析を行った。この際、取り込んだ断面像のスケールを使用して空間校正を行った。なお、測定条件は、以下の通りに設定した。

- ・カウント／サイズオプション内の表示オプション設定で、アウトラインの形式を塗りつぶしにする。

- ・オブジェクト抽出オプション設定で、境界上の除外をなし(None)にする。

- ・測定の際の輝度レンジ選択設定を暗い色のオブジェクトを自動抽出にする。

[0197] 上記条件下で、10枚の断面像のスキン層の全面積、即ち測定の対象とした矩形対象領域(Rectangular AOI)の面積に対する、ボイド(黒く塗りつぶした部分)の面積の比を百分率で算出し、スキン層の空隙率とした(単位:%)。

[0198] (8)第1の形態の白色フィルムまたは第2の形態のコア層(A層)の空隙率

上記(3)の方法にて求めたフィルムの見掛け比重(d1)を測定する。これとは別に、このフィルムを280℃の熱プレスによって熱融解して圧縮し、完全に空孔を排除したシート作成し、次に該シートを30℃の水に浸漬して急冷したシートの見掛け比重(d2)を同様に測定する。フィルムの空隙率は下記式にて求めた。

第1の形態の白色フィルム全体の空隙率(%) =  $(1 - d1 / d2) \times 100$

第2のコア層(A層)の空隙率は、下記(19)で求めた各層の厚みを基に、上記第1の形態の白色フィルム全体の空隙率と同様にして求めた値から、上記(7)のスキン層の空隙率を差し引いた値とした。

[0199] (9)平均表面粗さ(Ra)

JIS B 0601(2001)に基づいて、触針式表面粗さ計を用いて測定した。なお、小坂研究所(株)製、高精度薄膜段差測定器(型式:ET-30HK)および三次元粗さ分析装置(形式:SPA-11)を使用し、第1の形態では、白色フィルムのドラム面(D面)側を、第2〜第4の形態では、白色フィルムのB層の表面について、以下の条件より求めた。

- ・触針走査方向:フィルムの横方向

- ・測定モード : 触針式 (STYLUS)
- ・処理モード : 8 (ROUGHNESS)
- ・測定長さ : 1mm
- ・触針径 : 円錐型  $0.5 \mu\text{mR}$
- ・荷重 : 16mg
- ・カットオフ :  $250 \mu\text{m}$
- ・測定ライン数 : 30本
- ・走査速度 :  $100 \mu\text{m}/\text{秒}$
- ・ピッチ : X方向  $4 \mu\text{m}$ 、Y方向  $10 \mu\text{m}$
- ・SLOPE COMP: ON
- ・GAIN :  $\times 1$
- ・測定面積 :  $0.2988\text{mm}^2$
- ・標準面積 :  $0.1\text{mm}^2$ 。

[0200] 測定に当たって、適宜レコーダーを用いて粗さ曲線を記録した。その際の条件は以下の通りである。

- ・X・Y軸方向記録倍率: 100倍
- ・Z軸方向倍率 : 10000倍 (レコーダー上で粗さ曲線の倍率が大きすぎて場合は、適宜5000倍としてもよい)
- ・レコーダー速度 :  $40 \mu\text{m}/\text{秒}$
- ・Y記録ピッチ : 2mm。

[0201] この際、中心線平均表面粗さ( $R_a$ )は、粗さ曲線から測定長さLの部分抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦方向をY軸とし、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表した時、次の式によって求められる値である(単位:  $\mu\text{m}$ )。

[0202] [数1]

$$R_a = \frac{1}{L} \int |f(x)| dx$$

[0203] 同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたRaの平均値を該サンプルのRaとした。

[0204] (10) 光学濃度(OD)

マクベス製光学濃度計TR-927を用いて測定した。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたODを該サンプルのODとした。

[0205] (11) 表面光沢度

JIS Z 8741(1997)に基づいて、スガ試験機(株)製デジタル変角光沢度計UGV-5Dを用い、入出角度60°の条件下で、第1の形態では、白色フィルムのドラム面(D面)側を、第2～第4の形態では、白色フィルムのB層の表面について、表面光沢度を測定した(単位:%)。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた表面光沢度の平均値を該サンプルの表面光沢度とした。

[0206] (12) 白色度、L、a、b値

日本電色工業(株)製の分光式色彩計SE-2000を用いて、反射法の条件下、フィルムの受容層を形成する面について、L、a、b値とX、Y、Z値を測定する。白色度はY、Z値を用いて下記式にて求めた(単位:%)。

[0207] 白色度(%) =  $4 \times 0.847 \times Z\text{値} - 3 \times Y\text{値}$

同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られた白色度、L、a、b値の平均値を該サンプルの白色度、L、a、b値とした。

[0208] (13) アイソタクチックインデックス(II)

アイソタクチックインデックス(II)は、沸騰n-ヘプタン抽出残分から求める。試料を沸騰n-ヘプタンで一定時間抽出し、抽出されない部分の重量(%)を求めてアイソタクチックインデックスを算出する。

[0209] 詳しくは、円筒濾紙を110±5℃で2時間乾燥し、23℃、65%RHの室内で2時間以上放置してから、円筒濾紙中にサンプル(粉体またはフレーク状などのポリプロピレン)10gを入れ、秤量カップ、ピンセットを用いて直示天秤にて精秤(小数点4桁まで)する。

[0210] これをヘプタン80ccが入った抽出器の上部にセットし、抽出器と冷却器を組み立てる。これをオイルバスまたは電機ヒーターで加熱し、12時間抽出する。加熱は冷却器

からの滴下数が1分間130滴以上であるように調節する。抽出残分が入った円筒濾紙を取り出し、真空乾燥器に入れて80℃、100mmHg以下の真空度で5時間乾燥する。乾燥後23℃、65%RHの室内で2時間放置した後精秤し、下記式で算出する(単位:%)。ここで、Poは抽出前のサンプルの重量(g)、Pは抽出後のサンプルの重量(g)である。

[0211] 
$$II(\%) = (P/P_o) \times 100$$

同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたIIの平均値を該サンプルのIIとした。

[0212] (14)メルトフローレート(MFR)

ポリプロピレンおよび熱可塑性エラストマーは、JIS K 7210(1995)の条件Mに準拠して測定する(230℃、2.16kg)。エチレン系樹脂は、JIS K 7210(1995)の条件Dに準拠して測定する(190℃、2.16kg)。ポリカーボネートは、JIS K 7210(1995)の条件Wに準拠して測定する(300℃、1.2kg)。ポリメチルペンテンは、ASTM D 1238に従って測定する(260℃、5.0kg)。

[0213] (15)  $\beta$  晶比率

ポリプロピレン樹脂およびポリプロピレンフィルムを走査型差動熱量計(DSC)を用いて、JIS K-7122に準拠して測定する。具体的には、窒素雰囲気下で5mgの試料を10℃/分の速度で250℃まで昇温させ、その後5分間保持した後に10℃/分の冷却速度で20℃まで冷却する。次いで、再度10℃/分の速度で昇温していった際に、145℃～157℃間にピークを持つポリプロピレン由来の $\beta$  晶の融解に伴う吸熱ピークの融解熱量の和( $\Delta H_{u-1}$ )と、160℃以上にピークを持つ $\beta$  晶以外のポリプロピレン由来の結晶の融解に伴う吸熱ピークの融解熱量の和( $\Delta H_{u-2}$ )から次式で求める。この時、 $\Delta H_{u-1}$ と $\Delta H_{u-2}$ の間に、微少な吸発熱ピークが生じる場合があるが、このピークは削除する。

[0214] なお、コア層(A)とスキン層(B)の $\beta$  晶比率を区別してみるときは、上記(7)で得たSEMによる断面観察と下記(19)にて厚み構成を確認した後に、スキン層(B)を削り取って各々について融解ピークを測定する。なお、スキン層(B)部は、片刃で削り取るか、またはフィルムの表面に片刃を入れた後、フィルム表面に粘着テープを貼っ

た後、フィルムに沿って急速に剥離することにより、スキン層(B)部を剥離する。次に上記SEM断面観察で得られた厚みから、該剥離フィルムの表面から8割までを試料とする。コア層(A)部は、同じくフィルム厚み中央部に片刃を入れ、フィルム両面に粘着テープを貼って同時に剥離するように引っ張ると、フィルム中央部でフィルムが半裁される。該半裁されたフィルムの中央部を片刃で削りとり、試料とする。

$$[0215] \quad \beta \text{ 晶比率}(\%) = \{ \Delta H_{u-1} / (\Delta H_{u-1} + \Delta H_{u-2}) \} \times 100$$

(16) ガラス転移点温度(Tg)

Seiko Instruments製熱分析装置RDC220型を用いて、JIS K 7122(1987)に基づいて測定した。5mgのサンプルをアルミニウムパンに封入して装填し、当該装置にセットした。窒素雰囲気下で、20℃/分の速度で30℃から280℃まで昇温した。昇温完了後、280℃で5分間待機させた。引き続き、20℃/分の速度で30℃まで冷却した。冷却完了後、30℃で5分間待機させた。次いで、再度20℃/分の速度で280℃まで昇温した。この際に得られる熱量曲線において、ガラス転移の開始点をガラス転移温度(Tg)とした(温度:℃)。なお、解析にはSeiko Instruments製熱分析システムSSC5200の内蔵プログラムを用いた。同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたTgの平均値を当該サンプルのTgとした。

[0216] (17) 非相溶性樹脂の平均分散径

$\text{RuO}_4$  染色超薄切片法により未延伸シートの横方向-厚み方向の超薄切片(サンプル)を採取した。得られたサンプルを透過型電子顕微鏡を用いて、下記条件で観察した。なお、サンプル調製および観察は、(株)東レリサーチセンター(TRC)にて行った。

- ・装置 : (株)日立製作所製透過型電子顕微鏡(H-7100FA)
- ・加速電圧: 100kV
- ・観察倍率: 20000倍。

[0217] 得られた像を用いて、面積 $1000 \mu\text{m}^2$ あたりに存在する全ての非相溶性樹脂の短径、長径を測定し、これら全ての平均値を非相溶性樹脂の平均分散径とした(単位:  $\mu\text{m}$ )。なお、ここでいう短径、長径とは、断面に観察される各ボイドの形状において、それぞれ最も大きい部分と最も小さい部分の長さである。

## [0218] (18)粒子の平均粒径

(株)堀場製作所製CAPA500を用いて、遠心沈降法により測定した体積平均粒径を平均粒径とした(単位:  $\mu\text{m}$ )。

## [0219] (19)フィルムを構成する各層の厚み

上記(7)において、観察箇所を変えて、スキン層(B層など)の厚みを10箇所測定し、それらの平均値をそれぞれスキン層(B層など)の厚みとした(単位:  $\mu\text{m}$ )。この際、観察倍率は、できるだけ高く、即ち精度良く測定できる倍率であれば、任意に設定することができる。また、コア層の厚みは、下記(23)から求めた白色フィルム全体の厚みから、上記スキン層の厚みを差し引くことにより、算出した。

## [0220] (20)長手方向(MD)および幅方向(TD)の2%伸長時の強度(F2値)

JIS Z1702に規定された方法に従い、長手方向(MD)および幅方向(TD)それぞれについて、株式会社オリエンテック製の引張り試験機テンシロンを用いて、25℃、65%RHの雰囲気中にて測定した。長手方向(MD)および幅方向(TD)の2%伸長時の強度(F2値)は、フィルムサンプルから、MD、TDそれぞれの方向に長さ15cm、幅1cmのサイズに切り出した試料を、原長50mm、引張り速度300mm/分で伸長して、伸度2%に対する試料にかかる応力を測定した。

## [0221] (21)メソペンタッド分率(mmmm)

ポリプロピレンを60℃以下の温度のn-ヘプタンで2時間抽出し、ポリプロピレン中の不純物・添加物を除去した。その後、130℃で2時間以上真空乾燥したものをサンプルとする。該サンプルを溶媒に溶解し、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて、以下の条件にてメソペンタッド分率(mmmm)を求めた(単位: % )。

[測定条件]

- ・装置 : Bruker社製DRX-500
- ・測定核 :  $^{13}\text{C}$ 核(共鳴周波数: 125.8MHz)
- ・測定濃度 : 10重量%
- ・溶媒 : ベンゼン: 重オルトジクロロベンゼン = 1:3混合溶液
- ・測定温度 : 130℃
- ・スピン回転数 : 12Hz

- ・NMR試料管 : 5mm管
- ・パルス幅 :  $45^{\circ}$  ( $4.5 \mu s$ )
- ・パルス繰り返し時間: 10秒
- ・データポイント : 64K
- ・換算回数 : 10000回
- ・測定モード : complete decoupling。

[解析条件]

LB(ラインブロードニングファクター)を1としてフーリエ変換を行い、mmmmピークを21.86ppmとした。WINFITソフト(Bruker社製)を用いて、ピーク分割を行う。その際に、高磁場側のピークから以下のようにピーク分割を行い、更にソフトの自動フィッティングを行い、ピーク分割の最適化を行った上で、mmmmとss (mmmmのスピニングサイドバンドピーク)のピーク分率の合計をメソペンタッド分率(mmmm)とする。

- (1)mrrm
- (2)(3)rrrm (2つのピークとして分割)
- (4)rrrr
- (5)mrmm + rmrr
- (6)mmrr
- (7)mmmr
- (8)ss (mmmmのスピニングサイドバンドピーク)
- (9)mmmm
- (10)rmmr。

[0222] 同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたmmmmの平均値を当該サンプルのmmmmとした。

[0223] (22)クッション率

ダイヤルゲージ式厚み計(JIS B 7503(1997)、PEACOCK社製UPRIGHT DIAL GAUGE (0.001×2mm)、No. 25、測定子5mmφ平型)に、ダイヤルゲージスタンド(No. 7001DGS-M)に設置する。これより得られるフィルム厚み(d0)



を測定する。さらに、ダイヤルゲージ押さえ部分に500gfの荷重をかけた時の厚み(d500)を測定し、クッション率を下記式により算出した(単位:%)。

[0224] 
$$\text{クッション率}(\%) = \{(d_0 - d_{500}) / d_0\} \times 100$$

同じサンプルについて同様の測定を5回行い、得られたクッション率の平均値を当該サンプルのクッション率とした。

[0225] (23) フィルムの厚み

ダイヤルゲージ式厚み計(JIS B 7503(1997)、PEACOCK社製UPRIGHT DIAL GAUGE(0.001×2mm)、No. 25、測定子5mmφ平型、125gf荷重)を用いて、フィルムの縦方向および幅方向に10cm間隔で10点測定し、それらの平均値を当該サンプルのフィルム厚みとした(単位:μm)。

[0226] (24) 濡れ張力(mN/m)

ホルムアミドとエチレングリコールモノエーテルとの混合液を用いて、JIS K 6768(1999)に基づいて測定した(単位:mN/m)。

[0227] (25) 折れしわ耐性

白色フィルムの表面(受容層形成面と反対面)に厚さ65μmの粘着剤付き上質紙(コクヨ(株)ワープロ用ラベルシート、タイ-2110-W)を均一に貼り合わせ、折れしわ評価用のサンプルを作製した。該サンプルを長さ200mm、幅15mmに切り出し、一端を固定し、200gの重りをワイヤーにて両サイドに繋げた直径5mmの鉄の円芯を軸に、該シートのフィルム面を内側にして180°折り返しながら、残る一端を200mm/秒で引張った。フィルム面上のしわの発生状態を、実体顕微鏡を用いて10倍で観察し、以下の基準で判定した。

[0228] A: 1mm以上の長さを有するしわが0〜1個/cm発生した

B: 1mm以上の長さを有するしわが2〜4個/cm発生した

C: 1mm以上の長さを有するしわが5〜8個/cm発生した

D: 1mm以上の長さを有するしわが9個以上/cm発生した。

工業的に実用に供することができるのは、A級、B級と判定されるフィルムである。

[0229] (26) 熱伝導率(λ)

京都電子工業(株)製の迅速熱伝導率計を用いて、下記方法にて求めた。

[0230] 機器 : 熱伝導率計(京都電子工業(株))製 QTM-500

プローブ : 標準プローブ(0.023~12W/mK)

リファレンス: 発泡ポリエチレン( $\lambda = 0.0347$ )

シリコンゴム( $\lambda = 0.2342$ )

石英( $\lambda = 1.4183$ )

#### 測定方法

[1] リファレンスの上に試料を置き、その上からプローブをセットする。

[2] プローブである熱電対が検出する温度が一定になるまで待ち、温度が一定になったら、30~82℃まで加熱を開始して、その時の昇温カーブの傾きが試料+リファレンスの熱伝導率となる。

[3] 上記3種類のリファレンスについてそれぞれ[1]、[2]の方法で熱伝導率を測定して、リファレンスの熱伝導率( $\lambda$ )と、測定値との差値 $\varepsilon$ のグラフを描き、試料の熱伝導率を下記式より算出した。

[0231]  $\lambda = q \cdot \ln(t_2/t_1) / 4\pi (T_2 - T_1)$

$\lambda$ : 試料の熱伝導率[W/mK]

$q$ : ヒーターの単位時間、単位長さ当たりの発熱量[W/m]

$t_1, t_2$ : 測定時間[sec]

$T_1, T_2$ : 時間 $t_1, t_2$ での温度[K]

#### (27) 実効延伸倍率

熔融ポリマーを口金から押し出し、金属ドラム上で固化させてシート状に冷却固化せしめた未延伸シートに、長さ1cm四方の升目をそれぞれの辺がフィルムの縦方向、幅方向に平行になるように刻印した。その後、引き続き延伸・巻き取りを行い、得られたフィルムの升目の長さ(cm)を縦方向に10升目分、幅方向に10升目分測定し、これらの平均値をそれぞれ縦方向、横方向の実効延伸倍率とした。

[0232] (28) キャスト工程における金属ドラムへの粘着の判定

キャスト工程において、未延伸シートが金属ドラムから剥離する箇所を観察し、以下の基準で判定した。

[0233] ○: 未延伸シートのD面側の結晶化が完了しており、シートがドラムに粘着していな

い。

- [0234] ×:未延伸シートのD面側の結晶化が完了しておらず、シートがドラムに粘着している。

工業的に実用に供することができるのは、勿論○と判定された場合である。

- [0235] (29)表面欠点の判定

二軸延伸後の白色フィルムの表面を目視により観察し、以下の基準で判定した。

- [0236] ○:クレータ状の欠点が観察されない。

- [0237] ×:クレータ状の欠点が観察される。

工業的に実用に供することができるのは、○と判定されるフィルムである。

- [0238] (30)感度

本発明の白色フィルムを、厚さ150  $\mu$ mの紙に貼合せた。その後、マイクログラビアコーターを用いて、塗工量が乾燥時で3g/m<sup>2</sup>となるように、フィルム表面に受容層を形成するための以下のコーティング剤を塗布し、感熱転写記録用受容シートを作製した。

- [0239] [受容層形成塗液]

ポリエステル樹脂(東洋紡績(株)製、バイロン200):20部

シリコーンオイル(信越化学工業(株)製、X-22-3000T):2部

トルエン:39部

メチルエチルケトン:39部。

- [0240] 次に、セイコー電子工業(株)製カラープリンター(Professional Color Point 1835)、および専用のインクリボンを用いて、上記受容シートの受容層を形成した面に、テストパターンを印画した。同じ受容シートについて同様の印画を10回行い、得られたシートの画像の再現性および鮮明さから、以下の基準で判定した。

- [0241] A:全てのシートの色の濃度が高く、画像が鮮明であるので、極めて良好。

- [0242] B:1〜2回、若干濃度が低いか、僅かに「欠け」が観察されるシートがあるが、それ以外は濃度が高く、画像が鮮明であり良好。

- [0243] C:3〜5回濃度が低いか、「欠け」や「つぶれ」が観察され、また全体的に画像の赤みがかって見えたり、黄色みがかって見えるシートがある。

[0244] D:6回以上濃度が低いか、「欠け」や「つぶれ」が見られ、また全体的に画像が赤みがかって見えたり、黄色みがかって見えるシートがある。

[0245] (31)受容層の接着力

上記(30)において、得られた感熱転写記録用受容シートの受容層側の面、およびその反対側の面に、それぞれセロファンテープ(ニチバン(株)製、18mm幅)を互いに平行になり、同じ部分で対向するように、15cmの長さに貼り合わせた。その後、受容層側の面を利き手とは反対の手で抑え、受容層側のセロファンテープを約45°の角度の方向に利き手で急速に剥離した。この際、セロファンテープに移行した受容層(受容シートのその他の層を含む)の割合を観察し、以下の基準で評価した。

[0246] ◎:受容層がセロファンテープに全く移行しない。

[0247] ○:20%未満の受容層がセロファンテープに移行する。

[0248] △:20%以上50%未満の受容層がセロファンテープに移行する。

[0249] ×:50%以上の受容層がセロファンテープに移行する。

[0250] 工業的に実用に供することができるのは、◎、○と判定されるフィルムである。

[0251] (32)製膜性

5m幅の二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを製膜し、10000m巻き取る際にフィルムの破れを観察し、以下の基準で判定した。

[0252] ◎:破れが0回であり、製膜が安定していた。

[0253] ○:破れが1回以下であり、製膜が安定していた。

[0254] ×:破れが2回以上あり、必ずしも製膜は安定していなかった。

[0255] 工業的に実用に供することができるのは、◎と○と判定されるフィルムである。

[0256] (33)工程通過性

上記(32)において、製膜機に配置された金属製ロール、特に延伸ロールに非相溶性樹脂や粒子の脱落に起因する白粉が付着していないか観察し、以下の基準で判定した。

[0257] ○:延伸ロールに白粉が付着していない。

[0258] ×:延伸ロールに白粉が付着しており、工程を汚した。

[0259] 工業的に実用に供することができるのは、○と判定されるフィルムである。

## 実施例

[0260] 本発明を以下の実施例を用いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、所望の厚み構成を有するフィルムを得るためには、各押出機からのポリマー押出量を所定の値に調節した。f(D面)側について測定した。

[0261] (実施例1)

公知のホモポリプロピレン樹脂(以下H-PPと略称する)(三井化学(株)製、MFR: 4g/10分、II:98.5%)99.9重量%と、 $\beta$ 晶核剤として、N,N'-ジシクロヘキシル-2,6-ナフタレンジカルボキサミド(新日本理化(株)製、NU-100)0.1重量%を添加混合し、二軸押出機に供給して280℃で熔融混合した後、ガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥した。該 $\beta$ 晶核剤添加PP(以下 $\beta$ 晶PPと略称する)の $\beta$ 晶比率は82%であった。

[0262] 次に、該 $\beta$ 晶PPを200℃に加熱された押出機に供給して熔融し、単層口金内を通してシート状に押出成形し、表面温度90℃に加熱された金属ドラム(キャストドラム)上に密着させ、非ドラム面側より30℃の冷風を吹き付けて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。このときの金属ドラムとの接触時間は、35秒であった。

[0263] 次に、該未延伸フィルムを120℃に加熱保持されたオーブンに導いて予熱後、長手方向(縦方向、すなわちフィルムの進行方向、以下MD方向と略称する)に4.5倍延伸し、100℃のロールで冷却した。続いて、MD方向に延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、135℃に加熱した雰囲気中でMD方向に垂直な方向(横方向、以下TD方向と略称する)に10倍延伸後(面積倍率:縦延伸倍率×横延伸倍率=45倍)、引き続き二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内にて150℃で横方向5%の弛緩熱処理を行い、均一に徐冷後、室温まで冷却した。さらに、本発明の白色フィルムの表面に、受容層の塗布または他基材と貼り合わせるために、両面を空气中でコロナ放電処理を行い表面の濡れ張力を37mN/mにして巻き取った。

[0264] 以上にして得られたフィルムの厚みは35 $\mu$ mであり、フィルム断面のSEM観察により、フィルム内部に微細で無核のボイドを多数含有していることを確認した。次に、本

発明の白色フィルムのD面側に厚さ $150\mu\text{m}$ の紙を貼合せた後、フィルムの光沢度の高いD面側と反対の面(ND面)側に上記の受容層形成塗液をマイクログラビアコーターにて塗工量が乾燥時で $3\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布し、感熱転写記録用の受容シートを得た。

[0265] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして優れていることが分かる。

[0266] (実施例2)

H-PP(住友化学(株)製、WF836DG3、MFR: $7\text{g}/10\text{分}$ 、II:96%)94.8重量%と、メタロセン触媒にて得られた直鎖状低密度ポリエチレン(三菱化学(株)製、“カーネル”KS560、MFR: $17\text{g}/10\text{分}(190^\circ\text{C})$ 、以下m-LLDPEと略称する)5重量%と、 $\beta$ 晶核剤としてNU-100を0.2重量%添加混合し、二軸押出機に供給して $280^\circ\text{C}$ で熔融混合した後、ガット状に押出し、 $20^\circ\text{C}$ の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、 $100^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。該 $\beta$ 晶PPの $\beta$ 晶比率は88%であった。次に、該 $\beta$ 晶PPを $200^\circ\text{C}$ に加熱された押出機に供給して熔融し、単層口金内を通してシート状に押出成形し、表面温度 $120^\circ\text{C}$ に加熱されたキャストドラム上に密着させ、非ドラム面側より $30^\circ\text{C}$ の冷風を吹き付けて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。このときの金属ドラムとの接触時間は、35秒であった。

[0267] 該未延伸フィルムを $90^\circ\text{C}$ に加熱保持されたオーブンに導いて予熱後、長手方向(縦方向、すなわちフィルムの進行方向、以下MD方向と略称する)に4倍延伸し、 $40^\circ\text{C}$ のロールで冷却した。

[0268] 続いて、MD方向に延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、 $125^\circ\text{C}$ に加熱した雰囲気中でMD方向に垂直な方向(横方向、以下TD方向と略称する)に9倍延伸後(面積倍率:縦延伸倍率 $\times$ 横延伸倍率=36倍)、引き続き二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内にて $150^\circ\text{C}$ で横方向5%の弛緩熱処理を行い、均一に徐冷後、室温まで冷却した。さらに、本発明の白色フィルムの表面に、受容層の塗布ま

たは他基材と貼り合わせるために、両面を空气中でコロナ放電処理を行い表面の濡れ張力を $37\text{mN/m}$ にして巻き取った。

[0269] 以上にして得られたフィルムの厚みは $25\mu\text{m}$ であり、フィルム内部に微細で無核のボイドを多数含有していることを確認した。次に、本発明の白色フィルムのD面側に厚さ $150\mu\text{m}$ の紙に貼合せた後、フィルムの光沢度の高いND面側に、上記の受容層形成塗液をマイクログラビアコーターにて塗工量が乾燥時で $3\text{g/m}^2$ となるように塗布し、感熱転写記録用の受容シートを得た。

[0270] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。m-LLDPEを添加したことにより、実施例1のホモPPの延伸条件に比べ低温延伸が可能となり、その結果、フィルムの空隙率が向上して、白色度、光学濃度、クッション率が高いにも関わらず、柔軟で折れしわ耐性に優れている。また、本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして感度が高いものであることが分かる。

[0271] (実施例3)

実施例1において $\beta$ 晶PPを、H-PP50重量%と、 $\beta$ 晶核剤添加ポリプロピレン(Sunoco Chemicals製“BEPOL”、タイプ:B-022-SP、以下 $\beta$ PPと略称する)50重量%の混合物とした以外は、実施例2と同様にして、二軸配向白色ポリプロピレンフィルム及び感熱転写記録用シートを得た。

[0272] 樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。実施例2のフィルムと同様に、フィルムの空隙率が高く、白色度、光学濃度、クッション率が高いにも関わらず、柔軟で折れしわ耐性に優れている。また、本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして感度が高いものであることが分かる。

[0273] (実施例4、5)

実施例4では、実施例2のm-LLDPEの代わりに、水添スチレン-ブチレン共重合体(JSR社製“ダイナロン”1320P、以下H-SBRと略称する)を添加混合し、実施例5では、実施例2において、 $\beta$ 晶核剤NU-100の添加量を0.02重量%とし、また、

m-LLDPEの代わりに、エチレン・プロピレンラバー(三井化学(株)製“タフマー”PO 480、以下EPRと略称する)を添加混合した以外は実施例2と同様にして、二軸配向白色ポリプロピレンフィルム及び感熱転写記録用シートを得た。

[0274] 樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。実施例2のフィルムと同様に、フィルムの空隙率が高く、白色度、光学濃度、クッション率が高いにも関わらず、柔軟で折れしわ耐性に優れている。また、本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして感度が高いものであることが分かる。

[0275] (実施例6)

実施例2の $\beta$ 晶PPの樹脂組成をA層として、これを200℃に加熱された押出機(a)に供給し、熔融して複合口金内に導入した。一方、B層の樹脂組成として、エチレン含有量4重量%のエチレン・プロピレンランダム共重合体(住友化学(株)製、FM40 1G、MFR:7g/10分)、(以下EPCと略称する)に平均粒径1.9  $\mu$ mのシリカ0.3重量%を添加混合して、二軸押出機に供給して260℃でガット状に押し出し、20℃の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥した。

[0276] 次に該混合樹脂を240℃に加熱された押出機(b)に供給し、同様に熔融して複合口金内に導入し、押出機(a)のポリマーの両表層に押出機(b)のポリマーを積層してシート状に共押出成形した以外は、実施例2と同様にして二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを得た。

[0277] 以上にして得られた該積層フィルムの厚み構成はB層/A層/B層=3/29/3  $\mu$ mであり、A層の内部に微細で無核のボイドを多数含有し、またスキン層(B層)にも微細なボイドが形成されていることを確認した。

[0278] 次に、本発明の白色フィルムのD面側に厚さ150  $\mu$ mの紙に貼合せた後、フィルムの光沢度の高いND面側に上記の受容層形成塗液をマイクログラビアコーターにて塗工量が乾燥時で3g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、感熱転写記録用の受容シートを得た。

[0279] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィル



ム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。スキン層を積層したことにより、表面光沢度及び折れしわ耐性がさらに向上した。また、本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして感度が高いものであることが分かる。

[0280] (実施例7)

実施例1において、縦延伸されたフィルムのD面側の表面にコロナ放電処理をした後、B層としてポリエステルウレタン系水分散性樹脂“ハイドラン”AP-40F(大日本インキ化学工業(株)製、固形分濃度30%、以下PEUと略称する)100重量部と水溶性の有機溶剤としてN-メチルピロリドン(15重量部混合したコーティング剤に、架橋剤としてメラミン化合物“ベッカミン”APM(大日本インキ化学工業(株)製)を5重量部加え、さらに架橋促進剤として水溶性の酸性化合物の“キャタリスト”PTS(大日本インキ化学工業(株)製)を2重量部と、平均粒径0.1  $\mu\text{m}$ の球状シリカ粒子を0.2重量部添加混合したコーティング剤をコーティングバーにて6  $\mu\text{m}$ コートし、引き続き実施例1と同様に幅方向に10倍延伸して二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを得た。該フィルムの厚み構成は、B層/A層=0.2  $\mu\text{m}$ /35  $\mu\text{m}$ であった。次に、実施例2と同様にして感熱転写記録用の受容シートを得た。かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。なお、本フィルムの色調及び平均表面粗さはB層面について測定した。B層を積層したことにより表面光沢度及び折れしわ耐性がさらに向上し、また、表面が平滑になり、感熱転写記録用の受容シートとして感度は高いものであった。

[0281] (実施例8)

実施例2で得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの片面に、B層として実施例7の混合コーティング剤をオフラインのグラビアコーターにて塗布して、110°Cで熱風乾燥し、B層厚み1  $\mu\text{m}$ を形成して巻き取った以外は、実施例2と同様にして、感熱転写記録用の受容シートを得た。かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。B層を積層したことにより、表面光沢度及び折れしわ耐性がさらに向

上した。また、本白色フィルムの特性が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして感度が高いものであることが分かる。

[0282] (実施例9)

実施例6のB層の樹脂組成の代わりに、H-PP(WF836DG347、5重量%と、高結晶性ポリプロピレンF300SV(出光石油化学(株)製、MFR:3g/10分、II:98%)47.5重量%の混合物)と、融解温度が240℃のポリメチルペンテン樹脂(三井化学(株)製、“TPX”MX-004、MFR:26g/10分、以下PMPと略称する)5重量%を混合し、290℃に加熱された押出機(b)に供給し、熔融して複合口金内に導入し、押出機(a)のポリマーの両表層に押出機(b)のポリマーを積層してシート状に共押出成形し、表面温度110℃に加熱されたキャストドラム上で密着させ、非ドラム面側より90℃の冷風を吹き付けて冷却固化し、未延伸積層フィルムを作製した。このときの金属ドラムとの接触時間は、35秒であった。該未延伸積層フィルムを145℃に加熱保持されたオーブンに導いて予熱後、長手方向(縦方向、すなわちフィルムの進行方向、以下MD方向と略称する)に5倍延伸し、30℃の冷却ロールで冷却した。

[0283] 続いて、MD方向に延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き、150℃に加熱した雰囲気中でMD方向に垂直な方向(横方向、以下TD方向と略称する)に9倍延伸後(面積倍率:縦延伸倍率×横延伸倍率=45倍)、引き続き二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内にて160℃で横方向8%の弛緩熱処理を行い、均一に徐冷後、室温まで冷却した。さらに、本発明の白色積層フィルムの表面に、受容層の塗布または他基材と貼り合わせるために、両面を空気中でコロナ放電処理を行い表面の濡れ張力を37mN/mにして巻き取った。

[0284] 以上にして得られた該積層フィルムの厚み構成はB層/A層/B層=3/29/3 $\mu$ mであり、A層には微細な無核のボイドが形成され、B層の内部には、分散径0.5 $\mu$ mのPMPを核とした微細なボイドを含有していることを確認した。次に、実施例5と同様にして、感熱転写記録用の受容シートを得た。かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本発明のフィルムは光沢度及び白色度が高く、L、a、b

の値が本発明の範囲にあることから、感熱転写記録用の受容シートとして優れていることが分かる。

[0285] (比較例1)

実施例1のNU-100の代わりにキナクリドン系核剤(東洋曹達(株)“Rubicron”400RG、以下400RGと略称する)を用い、金属ドラムの表面温度を30℃として未延伸フィルムを作製した以外は、実施例1と同様に二軸配向白色ポリプロピレンフィルムと感熱転写記録用の受容シートを得た。

[0286] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本フィルムは、 $\beta$ 晶PPの $\beta$ 晶比率が低いために、フィルム内の空隙率が低くて均一性に劣り、そのため、比重が高く、F2値が高くて折れしわ耐性に劣り、また、白色度、光学濃度OD、クッション率が低く、L、a、bの値も本発明のフィルムの範囲外であり、熱伝導率が高く、感熱転写記録用の受容シートとして感度に劣るものであった。

[0287] (比較例2)

実施例1のH-PPの代わりに、EPC(サンアロマー(株)製、タイプ=PC540R、MF R=5g/10分)を用いた以外は、実施例1と同様に二軸配向白色ポリプロピレンフィルムと感熱転写記録用の受容シートを得た。

[0288] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本フィルムは $\beta$ 晶比率が低く、白色度、光学濃度OD、クッション率が低く、L、a、bの値も本発明のフィルムの範囲外であり、また、樹脂の融解温度が132℃と低いために、感熱転写記録用受容シートとして用いたときに、転写時の熱によって記録紙が収縮してカールし、感度に劣るものであった。

[0289] (比較例3)

実施例1の $\beta$ 晶PPの代わりにH-PPを84.9重量%と、 $\beta$ 晶核剤NU-100を0.1重量%と、ポリスチレン(旭化成(株)製、“スタイロン”666、Tg80℃、以下PSと略称する)15重量%の混合物を用い、押出機の温度を260℃とし、金属ドラムの表面温度を30℃として、未延伸フィルムを作製した以外は、実施例1と同様に二軸配向白色

ポリプロピレンフィルムと感熱転写記録用の受容シートを得た。

- [0290] かくして得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本フィルムは、製膜中にPSが脱落して延伸ロールに付着して工程通過性に劣り、また、平均表面粗さが大きく、そのため表面光沢度が低く、また、MDとTDのF2値の和が70MPaを超え折れしわ耐性に劣り、感熱転写記録用の受容シートとして感度に劣るものであった。

- [0291] (比較例4)

実施例1の $\beta$ 晶PPの代わりにH-PPを69.9重量%と、 $\beta$ 晶核剤NU-100を0.1重量%と平均粒径4 $\mu$ mの炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ ) (白石カルシウム(株)製) 30重量%の混合物を用いた以外は、実施例1と同様に二軸配向白色ポリプロピレンフィルム及び感熱転写記録用シートを得た。

- [0292] 樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3示した。本フィルムは、フィルム内のボイドが $\text{CaCO}_3$ を核としたボイドであるために、ボイド形状が非常に大きく、製膜工程及び感熱転写記録用受容シートを製造する工程で、 $\text{CaCO}_3$ が脱落して工程通過性に劣り、フィルムの空隙率は80%を超え、比重も0.2未満と低く、またL、a、b値を見ると、L値が低く、a値は+6、b値は+1.0であり、フィルムが黄色みがかっており、感熱転写記録用の受容シートに写真を印画した時に画像が全体的に暗くなり、全体的に赤色や黄色が強くなり、受容シートとして好ましくない。(比較例5)

実施例1のH-PPの代わりに高結晶性ポリプロピレンF300SVを用いた以外は、実施例1と同様に二軸延伸フィルム及び感熱転写記録用シートを得た。樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本フィルムは、融解温度が172°Cを越えるため製膜時にフィルム破れが多発して生産性に劣り、得られたフィルムの平均表面粗さRaが1 $\mu$ mと大きくなり、表面光沢度が10%未満と低く、感熱転写記録用の受容シートとして感度に劣るものであった。

- [0293] (比較例6)

実施例1のH-PPの代わりに低密度ポリエチレン(住友化学(株)製、“スミカセン”L705、MFR:7g/10分(190°C)、以下LDPEと略称する) 59.9重量%と、NU-100

を0.1重量%と、平均粒径 $4\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ ) (白石カルシウム(株)製)を40重量%添加混合して、二軸押出機に供給して $200^\circ\text{C}$ でガット状に押出し、 $20^\circ\text{C}$ の水槽に通して冷却してチップカッターで3mm長にカットした後、 $60^\circ\text{C}$ で2時間乾燥した。次に該混合樹脂を $200^\circ\text{C}$ に加熱された押出機に供給して熔融し、表面温度 $30^\circ\text{C}$ に加熱されたキャストドラム上に密着させ、非ドラム面側より $30^\circ\text{C}$ の冷風を吹き付けて冷却固化し、未延伸フィルムを作製した。なお、金属ドラムとの接触時間は、35秒であった。

[0294] 次に該未延伸フィルムを $80^\circ\text{C}$ で縦に6倍延伸して一軸配向白色フィルムと感熱転写記録用の受容シートを得た。かくして得られた白色フィルムの樹脂組成を表1に、フィルム特性と感熱転写記録用の受容シートの特性を表2、3に示した。本フィルムは、製膜中に $\text{CaCO}_3$ が脱落して延伸ロールに付着して工程通過性に劣り、また、平均表面粗さが大きく、そのため表面光沢度が低く、また、樹脂の融解温度が低いために、感熱転写記録用の受容シートに印字する際に、受容シートがカールし、また、サーマルヘッドに融着して感度にも劣るものであった。

[0295] [表1]

表 1

	コア層(A)樹脂組成										スキン層(B)樹脂組成			
	ポリオレフィン		核剤		$\beta$ 晶比率 (%)	エラストマー成分		非相溶性樹脂又は 粒子		融解温度 (°C)	樹脂		粒子	
	樹脂	混合量 (重量%)	核剤名	混合量 (重量%)		樹脂	混合量 (重量%)	種類	混合量 (重量%)		樹脂	混合量 (重量%)	種類	混合量 (重量%)
実施例1	H-PP	99.9	NU-100	0.1	82	—	—	—	—	170	—	—	—	—
実施例2	H-PP	94.8	NU-100	0.2	88	m-LLDPE	5	—	—	162	—	—	—	—
実施例3	H-PP	50	$\beta$ PP	50	73	—	—	—	—	163	—	—	—	—
実施例4	H-PP	94.8	NU-100	0.2	88	H-SBR	5	—	—	162	—	—	—	—
実施例5	H-PP	94.98	NU-100	0.02	38	EPR	5	—	—	158	—	—	—	—
実施例6	H-PP	94.8	NU-100	0.2	88	m-LLDPE	5	—	—	162	EPC	99.7	シリカ	0.3
実施例7	H-PP	99.9	NU-100	0.1	82	—	—	—	—	170	PEU	99.3	シリカ	0.7
実施例8	H-PP	94.8	NU-100	0.2	88	m-LLDPE	5	—	—	162	PEU	99.3	シリカ	0.7
実施例9	H-PP	94.8	NU-100	0.2	88	m-LLDPE	5	—	—	158	H-PP	95	PMP	5
比較例1	H-PP	99.9	400RG	0.1	25	—	—	—	—	170	—	—	—	—
比較例2	EPC	99.9	NU-100	0.1	12	—	—	—	—	132	—	—	—	—
比較例3	H-PP	84.9	NU-100	0.1	84	—	—	PS	15	170	—	—	—	—
比較例4	H-PP	69.9	NU-100	0.1	84	—	—	CaCO <sub>3</sub>	30	170	—	—	—	—
比較例5	H-PP	99.9	NU-100	0.1	82	—	—	—	—	175	—	—	—	—
比較例6	LDPE	59.9	NU-100	0.1	0	—	—	CaCO <sub>3</sub>	40	112	—	—	—	—

[0296] [表2]

表2

	厚み ( $\mu\text{m}$ )	フィルムの特性												
		コア層 ポイド核 有無	表面光沢度			F2値 (MPa)	白色度 (%)	L値 (—)	a値 (—)	b値 (—)	比重 (—)	クッション率 (%)	光学濃度 (%)	平均表面粗さ Ra ( $\mu\text{m}$ )
			空隙率 (%)	コア層 (%)	スキン層 (%)									
実施例1	35	○	50	52	—	27	80	81	-0.05	-3.10	0.45	23	0.72	0.50
実施例2	25	○	61	67	—	17	78	76	-0.14	-1.80	0.35	22	0.68	0.45
実施例3	25	○	31	110	—	62	52	65	-0.02	-0.45	0.62	16	0.48	0.14
実施例4	25	○	49	73	—	25	80	78	-0.37	-2.95	0.46	23	0.63	0.37
実施例5	35	○	33	67	—	58	65	63	-0.07	-0.50	0.60	17	0.53	0.13
実施例6	35	○	46	—	142	48	76	75	-0.02	-0.85	0.53	19	0.65	0.04
実施例7	35.2	○	49	82	107	28	82	80	-0.07	-2.50	0.46	22	0.70	0.22
実施例8	36	○	48	82	127	30	78	78	-0.05	-1.78	0.47	19	0.69	0.07
実施例9	35	○	31	—	120	93	65	75	-0.08	-0.89	0.62	20	0.67	0.63
比較例1	35	○	8	123	—	92	45	43	3.75	0.15	0.83	13	0.32	0.03
比較例2	35	○	4	135	—	87	15	27	5.82	1.25	0.86	7	0.18	0.03
比較例3	35	×	69	7	—	15	88	83	-2.13	-5.25	0.28	32	0.78	1.20
比較例4	35	×	82	5	—	7	47	48	-6.02	-1.05	0.16	14	0.38	1.55
比較例5	35	○	63	8	—	88	90	84	-0.45	-3.45	0.33	27	0.74	1.17
比較例6	25	×	50	12	—	8	62	58	-0.05	-0.38	0.45	18	0.48	1.25



[0297] [表3]

表3

	フィルムの特性					受容シート特性
	熱伝導率 (W/mK)	濡れ張力 (mN/m)	折れしわ耐性	製膜性	工程通過性	感度
実施例1	0.092	37	A	○	○	A
実施例2	0.098	37	A	○	○	A
実施例3	0.125	37	A	○	○	B
実施例4	0.096	37	A	○	○	A
実施例5	0.135	37	A	○	○	B
実施例6	0.115	37	A	◎	○	A
実施例7	0.094	37	A	○	○	A
実施例8	0.096	37	B	○	○	A
実施例9	0.115	37	A	◎	○	A
比較例1	0.165	37	A	○	○	D
比較例2	0.172	37	A	○	×	D
比較例3	0.152	37	C	×	×	C
比較例4	0.168	37	D	×	×	C
比較例5	0.080	37	C	×	○	C
比較例6	0.156	37	A	×	×	D

[0298] 表1〜3より、本発明の第1〜3の形態の白色フィルムは、実質的に無核の均一かつ微細なボイドを有し、空隙率、表面光沢度、F2値が適度な範囲に制御されている。これにより、折れしわ耐性を悪化させることなく、光沢度が高く、クッション率が高く、光学特性に優れる。また、実質的に無核の均一かつ微細なボイドを有したA層上に、B層を積層することにより、光沢度、F2値がさらに高くなることから、フィルムを安定に製造することができ、生産性に優れる。これらの特性は、原料組成や製膜条件により制御することができる。

[0299] このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、プリンターのサーマルヘッドとの密着性が向上し、サーマルヘッドから供給される熱の放散が抑制されるため、従来の白色フィルムに比較して極めて感度が高い。

[0300] (実施例10)

第4の形態の二軸配向ポリプロピレン白色フィルムのA層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通りに準備した。

[A層の樹脂全体]

WF836DG3(以下、hPP1と略称する)99.9重量%に、NU-100を0.1重量%の比率で混合した樹脂組成100重量部に、酸化防止剤として、チバガイギー(株)製IRGANOX1010を0.15重量部、熱安定剤として、チバガイギー(株)製IRGAFO S168を0.1重量部添加し、加熱された二軸押出機に供給した。300℃で溶融・混

練した後、ガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

三井化学(株)製ホモポリプロピレンF107BV(MFR:7g/10分、II:98%;以下、hPP2と略称する)99.6重量%に、平均粒径1.7 $\mu$ mの球状シリカ粒子(水澤化学(株)製、AMT-20S;以下、単にSiO<sub>2</sub>と略称する場合がある)0.2重量%、ロジン系 $\alpha$ 晶結晶核剤(荒川化学(株)製、“パインクリスタル”KM-1600)0.2重量%を添加し、加熱された二軸押出機に供給した。280℃で熔融・混練した後、ガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを用いた。

[0301] 上記A層の樹脂全体を加熱された押出機(a)に供給して、210℃で熔融・混練させ、35 $\mu$ mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、マルチマニホールド型の2層複合口金に導入した。次に、上記B層の樹脂全体を加熱された押出機(b)に供給して、260℃で熔融・混練させ、35 $\mu$ mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。口金内で押出機(a)の熔融ポリマーの片面に、押出機(b)の熔融ポリマーを積層してシート状に共押出成形した。

[0302] このようにして得られた熔融ポリマー積層体を、B層が金属ドラムに接するように口金からシート状に押出し、表面温度120℃に保持された金属ドラム上で固化させて、シート状に成形した。この際、シートのND面側からエアークナイフを用いて、60℃のエアを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は、20秒であった。

[0303] 得られた未延伸積層シートを、125℃に加熱されたオープンに導いて予熱した後、縦方向に4倍延伸し、100℃の冷却ロールで冷却した。

[0304] 引き続き、上記縦延伸フィルムを、その両端をクリップで把持しながらテンターに導入し、150℃で予熱し、145℃に加熱した雰囲気中で横方向に8倍に延伸した。次いで、二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で横方向に5%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定し、均一に徐冷した後、室温まで冷却した。

- [0305] さらに、窒素体積80%と炭酸ガス体積20%の混合雰囲気下で、得られた白色フィルムのB層表面をコロナ放電処理した。また、空気中でB層の反対面(A層)をコロナ放電処理した。この際の処理速度は、 $15\text{W}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ であり、B層表面の濡れ張力は $42\text{mN}/\text{m}$ 、反対面の濡れ張力は $37\text{mN}/\text{m}$ であった。
- [0306] また、得られた白色フィルムの厚み構成は、 $\text{A層}/\text{B層}=20/5\mu\text{m}$ である。
- [0307] 次に、上記「特性の測定方法および評価方法」(30)の方法で、B層上に受容層を塗布して感熱転写記録用受容シートに加工した。
- [0308] 得られた二軸配向白色ポリプロピレンフィルム、受容シートの樹脂組成、製膜条件、フィルム特性、受容シート特性を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性(OD、白色度、L、a、b値)を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。
- [0309] (実施例11)
- A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。
- [A層の樹脂全体]
- 実施例12において、 $\beta$ 晶核剤を0.2重量%の比率で混合したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。
- [B層の樹脂全体]
- 実施例12において、住友化学(株)製の公知のエチレン・プロピレンランダム共重合体(エチレン共重合量:1重量%、MFR:4g/10分、II:97%;以下、単にrEPC1と略称する)98.3重量%に、 $\text{SiO}_2$ 粒子を1.5重量%、有機リン酸エステル金属塩系 $\alpha$ 晶結晶核剤(旭電化工業(株)製、“アデカスタブ”NA-11)を0.2重量%の比率でを添加した樹脂組成を用いたこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。
- [0310] 上記A層の樹脂全体を加熱された押出機(a)に供給して、 $210^\circ\text{C}$ で溶融・混練させ

、35  $\mu$  mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、マルチマニホールド型の3層複合口金に導入した。次に、上記B層の樹脂全体を加熱された押出機(b)に供給して、260℃で熔融・混練させ、35  $\mu$  mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。口金内で押出機(a)の熔融ポリマーの両面に、押出機(b)の熔融ポリマーを積層してシート状に共押出成形した。

[0311] このようにして得られた熔融ポリマー積層体を、B層が金属ドラムに接するように口金からシート状に押出し、表面温度110℃に保持された金属ドラム上で固化させて、シート状に成形した。この際、シートのND面側からエアークナイフを用いて、60℃のエアークを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は20秒であった。

[0312] 得られた未延伸積層シートを用い、実施例12と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例12と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0313] なお、得られた白色フィルムの厚み構成は、B層/A層/B層=3/29/3  $\mu$  mであった。

[0314] 結果を表4ー7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高かった。さらに、受容層を形成するB層に微細な空隙を形成しており、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0315] (実施例12)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例11で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例11において、 $\text{SiO}_2$  粒子のかわりに平均粒径 $2\mu\text{m}$ の架橋ポリメチルメタクリレート粒子(日本触媒(株)製、M1002;以下、単に架橋PMMAと略称する場合がある)を0.3重量%、 $\alpha$  晶核剤のかわりに、主鎖骨格中に長鎖分岐を有するポリプロピレンである、Basell製ポリプロピレンPF-814(MFR:3g/10分、II:97%;以下、単にHMS-PPと略称する場合がある)を3重量%の比率で添加したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0316] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を用いて、金属ドラムの表面温度を $120^\circ\text{C}$ とし、厚み構成をB層/A層/B層=2/31/ $2\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例11と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0317] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0318] (実施例13)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例10で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例11において、 $\text{SiO}_2$  粒子を0.2重量%、 $\alpha$  晶核剤として(“パインクリスタル” KM-1600を0.2重量%添加したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0319] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を用いて、金属ドラムの表面温度を $120^\circ\text{C}$ とし、厚み構成をB層/A層/B層=3/29/ $3\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例2と同様

の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0320] 結果を表4ー7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0321] (実施例14)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体、他の層(C層)の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例10において、 $\beta$  晶核剤のかわりに、Sunoco Chemicals製  $\beta$  晶核剤添加ポリプロピレン“BEPOL”B-022-SP ( $\beta$  PPと略称する)を50重量%の比率で混合したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例12で作製したチップを用いた。

[C層の樹脂全体]

出光化学(株)製低立体規則性ホモポリプロピレンE2900(MFR:2.8g/10分、I<sub>1</sub>:85%、メソペンタッド分率(mmmm):73.5%;以下、単にhPP3と略称する場合がある)99.7重量%に、架橋PMMA粒子0.3重量%を添加し、加熱された二軸押出機に供給した。280℃で熔融混・混練した後、ガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを用いた。

[0322] 上記A層の樹脂全体を加熱された押出機(a)に供給して、210℃で熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、マルチマニホールド型

の3層複合口金に導入した。次に、上記B層の樹脂全体を加熱された押出機(b)に供給して、260℃で熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。また、上記C層の樹脂全体を加熱された押出機(c)に供給して、260℃で熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。

[0323] 口金内で押出機(a)の熔融ポリマーの両面に、押出機(b)、押出機(c)の熔融ポリマーをそれぞれ積層してシート状に共押出成形した。

[0324] このようにして得られた熔融ポリマー積層体を、B層が金属ドラムに接するように口金からシート状に押出し、表面温度120℃に保持された金属ドラム上で固化させ、シート状に成形した。この際、シートの金属ドラムと接さない面(以下、単にND面と略称する場合がある)からエアークナイフを用いて、60℃のエアを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は、20秒であった。

[0325] 得られた未延伸積層シートを用いて二軸延伸後、D面側となるB層表面は空気中で、ND面側となるC層表面は窒素体積80%と炭酸ガス体積20%の混合雰囲気下で、コロナ放電処理を行ったこと以外は実施例1と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でND面側のC層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0326] なお、得られた白色フィルムのB層表面の濡れ張力は37mN/m、C層表面の濡れ張力は42mN/mであった。また、その厚み構成は、B層/A層/C層=3/29/3  $\mu$ mであった。

[0327] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高かった。さらに、受容層を形成するB層に微細な空隙を形成しており、良好な光学特性を有していた。加えて、受容層との接着性に優れたC層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極めて高く、このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度

が高かった。

[0328] (実施例15)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体、C層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

hPP1、94.8重量%に、 $\beta$  晶核剤NU-100を0.2重量%、ポリオレフィン系エラストマー樹脂として、メタロセン触媒法による低密度ポリエチレン(デュポンダウエラストマー・ジャパン(株)製、“エンゲージ”8411;MFR:18g/10分(190°C);以下、mVLDPEと略称する)5重量%の比率で混合した樹脂組成100重量部に、IRGANOX 1010を0.15重量部、IRGAFOS168を0.1重量部添加し、加熱された二軸押出機に供給した。300°Cで熔融・混練した後、ガット状に押出し、20°Cの水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100°Cで2時間乾燥したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例10で作製したチップを用いた。

[C層の樹脂全体]

住友化学(株)製エチレン・プロピレンランダム共重合体FM401G(エチレン共重合量:4重量%、MFR:7g/10分;以下、rEPC2と略称する)99.8重量%に、SiO<sub>2</sub>粒子0.2重量%を添加し、加熱された二軸押出機に供給した。280°Cで熔融混・混練した後、ガット状に押出し、20°Cの水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100°Cで2時間乾燥したチップを用いた。

[0329] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体、C層の樹脂全体を用いたこと以外は実施例14と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でND面側のC層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0330] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化し



ない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。加えて、受容層との接着性に優れたC層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極めて高く、このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が高かった。

[0331] (実施例16)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体、C層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例15において、 $\beta$  晶核剤の添加量を0.05重量%とし、mVLDPEの添加量を7重量%としたこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例15において、 $\alpha$  晶核剤のかわりにHMS-PPを1重量%、 $\text{SiO}_2$  粒子のかわりに、非相溶性樹脂であるPMP“TPX”MX-004を3重量%の比率で添加したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[C層の樹脂全体]

実施例14において、架橋PMMA粒子のかわりに、PMPを3重量%の比率で添加したこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0332] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体、C層の樹脂全体を用いたこと以外は実施例5と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でND面側のC層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。B層、C層におけるPMPの平均分散径は、いずれも $0.6\ \mu\text{m}$ であった。

[0333] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高かった。さらに、B層、C層に微細な空隙を形成しており(C層の空隙率:1.8%)、良好な光学特性を有していた。加えて、受容層との接着性に優れたC層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極

めて高く、このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が高かった。

[0334] (実施例17)

実施例15において、金属ドラムの周速を上げることにより、ライン速度を上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。なお、金属ドラムとの接触時間は13秒であった。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でND面側のC層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0335] 結果を表4ー7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムとの接触時間が短くなっても、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。加えて、受容層との接着性に優れたC層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極めて高く、このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が高かった。

[0336] (実施例18)

実施例17において、金属ドラムの周速をさらに上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。なお、金属ドラムとの接触時間は10秒であった。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でND面側のC層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0337] 結果を表4ー7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムとの接触時間が極端に短くなっても、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。加えて、受容層との接着性に優れたC層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極めて高く、このような白色フィル

ムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が高かった。

[0338] (実施例19)

実施例12において、金属ドラムの表面温度を125℃に上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0339] 結果を表4〜7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムの表面温度を上げてても、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0340] (実施例20)

実施例19において、縦延伸におけるオープン温度を130℃に上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0341] 結果を表4〜7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0342] (実施例21)

実施例15において、B層をA層の両面に積層し、フィルムの厚み構成をB層／A層

／B層＝2／21／2 $\mu$ mとしたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0343] 結果を表4～7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0344] (実施例22)

実施例15において、B層をA層の両面に積層し、フィルムの厚み構成をB層／A層／B層＝3／44／3 $\mu$ mとしたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0345] 結果を表4～7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0346] (実施例23)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例11において、hPP1を96.8重量%、HMS-PPを3重量%、 $\beta$ 晶核剤を0.2重量%の比率で添加した樹脂組成を用いたこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

## [B層の樹脂全体]

実施例16において、HMS-PPを3重量%の比率で添加した樹脂組成を用いたこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0347] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を用いて、縦延伸倍率を5倍に上げ、厚み構成をB層/A層/B層=3/29/3 $\mu$ mとしたこと以外は実施例12と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0348] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、縦延伸倍率を上げても製膜性・工程通過性に優れていたことから、生産性に優れる。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られないことから、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度が高かった。

[0349] (実施例24)

実施例23において、縦延伸倍率を6倍に上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0350] 結果を表4-7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、縦延伸倍率を上げても製膜性・工程通過性に優れていたことから、生産性に優れる。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られないことから、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高く、良好な光学特性を有していた。このような白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、受容層の接着力が高く、極めて感度

が高かった。

[0351] (実施例25)

実施例23において、縦延伸倍率を4倍としたこと以外は同様の条件で作製した二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。

[0352] グラビアコーターを用いて、得られた白色フィルムのD面側のB層上に下記組成のアンカー層を乾燥後の厚みが2  $\mu$ mとなるように塗布した。

[アンカー層組成]

- ・大日本インキ化学工業(株)製ポリエステルウレタン系水分散性樹脂(“ハイドラン”AP-40F;固形分濃度30%):100重量部
- ・N-メチルピロリドン:15重量部
- ・大日本インキ化学工業(株)製メラミン化合物“ベッカミン”APM:5重量部
- ・大日本インキ化学工業(株)製水溶性酸性化合物(“キャタリスト”PTS):2重量部
- ・球状シリカ粒子(平均粒径0.1  $\mu$ m):0.2重量部

得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でアンカー層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0353] 結果を表4ー7に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。これを反映して、B層の表面粗さは小さく、光沢度は高かった。また、実質的に無核の均一かつ緻密なボイドを有することから、折れしわ耐性が悪化しない程度に比重が低く、クッション率が高かった。加えて、受容層との接着性に優れたアンカー層上に受容層を形成することにより、受容層との接着力が極めて高く、このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が高かった。

[0354] [表4]

表4

試料	コア層(A層)樹脂組成					スキン層(B層)樹脂組成								
	PP	比率 (重量%)	β 晶核剤 /β PP	比率 (重量%)	PP以外の 他の ポリマー	比率 (重量%)	PP	比率 (重量%)	結晶 核剤	比率 (重量%)	添加剤	比率 (重量%)	t <sub>1/2</sub> (秒)	T <sub>c</sub> (℃)
実施例10	hPP1	99.9	NU-100	0.1	—	—	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例11	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1	98.3	NA-11	0.2	SiO <sub>2</sub>	1.5	10	123
実施例12	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1 HMS-PP 3	96.7 3	—	—	架橋 PMMA	0.3	15	125
実施例13	hPP1	99.9	NU-100	0.1	—	—	rEPC1	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	8	126
実施例14	hPP1	50	β PP	50	—	—	rEPC1 HMS-PP 3	96.7 3	—	—	架橋 PMMA	0.3	15	125
実施例15	hPP1	94.8	NU-100	0.2	mVLDPE	5	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例16	hPP1	92.95	NU-100	0.05	mVLDPE	7	hPP2 HMS-PP	96 1	—	—	PMP	3	48	119
実施例17	hPP1	94.8	NU-100	0.2	mVLDPE	5	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例18	hPP1	94.8	NU-100	0.2	mVLDPE	5	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例19	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1 HMS-PP 3	96.7 3	—	—	架橋 PMMA	0.3	15	125
実施例20	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1 HMS-PP 3	96.7 3	—	—	架橋 PMMA	0.3	15	125
実施例21	hPP1	94.8	NU-100	0.2	mVLDPE	5	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例22	hPP1	94.8	NU-100	0.2	mVLDPE	5	hPP2	99.6	hPP2 PP1以外	0.2	SiO <sub>2</sub>	0.2	5	130
実施例23	hPP1 HMS-PP 3	96.8 3	NU-100	0.2	—	—	hPP2 HMS-PP 3	96.8 3	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	8	126
実施例24	hPP1 HMS-PP 3	96.8 3	NU-100	0.2	—	—	hPP2 HMS-PP 3	96.8 3	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	8	126
実施例25	hPP1 HMS-PP 3	96.8 3	NU-100	0.2	—	—	hPP2 HMS-PP 3	96.8 3	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	8	126

PP:ポリプロピレン、rEPC:エチレン・プロピレンランダム共重合体、βPP:β晶核剤添加ポリプロピレン、t<sub>1/2</sub>:半結晶化時間、T<sub>c</sub>:結晶化温度、PMP:ポリメチルペンテン、SiO<sub>2</sub>:シリカ粒子、PMMA:ポリメチルメタクリレート、βBEP:β晶核剤添加エチレン・プロピレンブロック共重合体

[0355] [表5]

表5

	スキン層(C層樹脂組成)				製膜条件					製膜性	工程通過性
	PP系樹脂	比率 (重量%)	添加剤	比率 (重量%)	厚み構成 ( $\mu\text{m}$ )	CD 温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	CD接触 時間 (秒)	CD への 粘着	延伸倍率 [長手方向 $\times$ 横方向]		
実施例10	—	—	—	—	A/B (20/5)	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例11	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	110	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例12	—	—	—	—	B/A/B (2/31/2)	120	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例13	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例14	hPP3	99.7	架橋 PMMA	0.3	B/A/C (3/29/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例15	rEPC2	99.8	SiO <sub>2</sub>	0.2	B/A/C (3/29/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例16	hPP3	97	PMP	3	B/A/C (3/29/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例17	rEPC2	99.8	SiO <sub>2</sub>	0.2	B/A/C (3/29/3)	120	13	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例18	rEPC2	99.8	SiO <sub>2</sub>	0.2	B/A/C (3/29/3)	120	10	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例19	—	—	—	—	B/A/B (2/31/2)	125	20	○	4 $\times$ 8	○	○
実施例20	—	—	—	—	B/A/B (2/31/2)	125	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例21	—	—	—	—	B/A/B (2/21/2)	120	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例22	—	—	—	—	B/A/B (3/44/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	◎	○
実施例23	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	○	5 $\times$ 8	◎	○
実施例24	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	○	6 $\times$ 8	◎	○
実施例25	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	○	4 $\times$ 8	◎	○

CD: キャスティングドラム、A:A層、B:B層、C:C層

[0356] [表6]



表6

	厚み ( $\mu\text{m}$ )	$\beta$ 晶 活性	比重	A層	B層				表面 欠点
				実質的に 無核の ポイド	$\beta$ 晶 活性	空隙率 (%)	表面 光沢度 (%)	平均表面 粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	
実施例10	25	○	0.57	○	×	0.1	130	0.24	○
実施例11	35	○	0.62	○	×	1.2	85	0.45	○
実施例12	35	○	0.53	○	×	0.15	103	0.33	○
実施例13	35	○	0.56	○	×	0.1	125	0.27	○
実施例14	35	○	0.69	○	×	0.15	103	0.33	○
実施例15	35	○	0.56	○	×	0.1	125	0.25	○
実施例16	35	○	0.57	○	×	2.7	70	0.47	○
実施例17	35	○	0.6	○	×	0.1	125	0.27	○
実施例18	35	○	0.65	○	×	0.1	125	0.27	○
実施例19	35	○	0.5	○	×	0.15	103	0.33	○
実施例20	35	○	0.55	○	×	0.15	98	0.37	○
実施例21	25	○	0.53	○	×	0.1	127	0.23	○
実施例22	50	○	0.54	○	×	0.1	122	0.32	○
実施例23	35	○	0.38	○	×	0.1	128	0.22	○
実施例24	35	○	0.33	○	×	0.1	130	0.15	○
実施例25	35	○	0.56	○	×	0.1	125	0.27	○

$R_a$ : 平均表面粗さ、D面側のスキン層(B層)について測定した。

[0357] [表7]

表7

	白色フィルム特性							受容シート特性	
	折れしわ耐性	クッション率(%)	OD	白色度(%)	L値	a値	b値	感度	受容層の接着力
実施例10	A	20	0.70	83	78	-0.52	-3.75	A	○
実施例11	A	18	0.68	77	68	-0.32	-3.95	A	○
実施例12	A	21	0.73	84	82	-0.60	-4.23	A	○
実施例13	A	20	0.71	83	81	-0.57	-4.10	A	○
実施例14	A	17	0.65	75	65	-0.28	-2.65	B	◎
実施例15	A	20	0.71	83	80	-0.55	-4.02	A	◎
実施例16	A	20	0.75	85	83	-0.53	-3.95	A	◎
実施例17	A	18	0.68	77	68	-0.32	-2.73	A	◎
実施例18	A	19	0.67	76	67	-0.30	-2.70	B	◎
実施例19	A	23	0.76	85	83	-0.53	-3.96	A	○
実施例20	A	20	0.72	84	81	-0.54	-3.92	A	○
実施例21	A	21	0.73	84	82	-0.54	-3.98	A	○
実施例22	A	21	0.73	84	82	-0.54	-3.98	A	○
実施例23	B	24	0.80	90	87	-0.64	-4.23	A	○
実施例24	B	25	0.82	91	93	-0.70	-4.47	A	○
実施例25	A	20	0.71	83	81	-0.57	-4.10	A	◎

OD: 光学濃度

[0358] 表4〜7より、本発明の第4の形態の白色フィルムは、 $\beta$  晶活性を有し、実質的に無核の均一かつ微細なボイドを有するA層に、結晶化速度が高いB層が積層されており、比重が適度な範囲に制御されている。これにより、折れしわ耐性を悪化させることなく、表面粗さが小さく、光沢度が高く、クッション率が高く、光学特性に優れるフィルムを製造することができる。加えて、これらの特性は、原料組成や製膜条件により制御することができる。

[0359] さらに、高速キャスト条件で未延伸シートを作製しても、粘着や表面欠点などを生じることなく、上記同様の優れた白色フィルムが得られることから、生産性に優れる。

[0360] このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、プリンターのサーマルヘッドとの密着性が向上し、サーマルヘッドから供給される熱の放散が抑制されるため、従来の白色フィルムに比較して極めて感度が高い。

[0361] (比較例7)

実施例10において、 $\beta$  晶核剤の添加量を0.05重量%としたこと以外は同様の条件で作製したA層の樹脂全体を、加熱された押出機(a)に供給して、210°Cで熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、単層口金に導入した。次に、熔融ポリマーをシート状に押出し、表面温度120°Cに保持された金属ドラム上で固化させ、シート状に成形した。この際、ND面からエアークナイフを用いて、60°Cのエアークを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は20秒であった。

[0362] 得られた未延伸シートを用い、実施例10と同様の条件で、厚みが35  $\mu$ mである二軸配向微多孔フィルムを作製した。また、得られた微多孔フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でフィルムのD面側の表面に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0363] 結果を表8～11に示す。得られた微多孔フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。しかしながら、B層が積層されていないため、光沢感が無かった。また、貫通孔を有しているため、受容層を塗布すると、コーティング剤がフィルム内部に浸透し、受容シートに加工後も光沢感が無かった。さらに、フィルム表層に大量の空隙が存在するためか、受容層の接着力が低かった。

[0364] (比較例8)

比較例7において、実施例10で用いたA層の樹脂全体を用いたこと以外は同様の条件で、厚みが35  $\mu$ mである二軸配向微多孔フィルムを作製した。また、得られた微多孔フィルムを基材として用い、実施例と同様の条件でフィルムのD面側表面に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0365] 結果を表8～11に示す。得られた微多孔フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の

欠点が見られなかった。しかしながら、B層が積層されていないため、光沢感が無かった。また、貫通孔を有しているため、受容層を塗布すると、コーティング剤がフィルム内部に浸透し、受容シートも光沢感が無かった。さらに、フィルム表層に大量の空隙が存在するためか、受容層の接着力が低かった。

[0366] (比較例9)

比較例7において、実施例11で用いたA層の樹脂全体を用いたこと以外は同様の条件で、厚みが $35\mu\text{m}$ である二軸配向微多孔フィルムを作製した。また、得られた微多孔フィルムを基材として用い、実施例と同様の条件でフィルムのD面側表面に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0367] 結果を表8～11に示す。得られた微多孔フィルムは、金属ドラムに粘着せず、製膜性・工程通過性に優れていた。また、二軸延伸後のフィルム表面には、クレータ状の欠点が見られなかった。しかしながら、B層が積層されていないため、光沢感が無かった。また、貫通孔を有しているため、受容層を塗布すると、コーティング剤がフィルム内部に浸透し、受容シートに加工後も光沢感が無かった。さらに、フィルム表層に大量の空隙が存在するためか、受容層の接着力が低かった。

[0368] (比較例10)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例11で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例10において、 $\alpha$  晶核剤を添加しなかったこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0369] 上記A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を用いて、厚み構成を $3/29/3\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例12と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0370] 結果を表8～11に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着した。また、二軸延伸後のフィルム表面には多数のクレータ状の欠点が見られた。これを反映して、

B層の光沢度は極めて低かった。また、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、感度が低かった。

[0371] (比較例11)

実施例12において、B層の樹脂全体に、HMS-PPを添加せず、厚み構成を $3/29/3\mu\text{m}$ としたこと以外は同様の条件で、二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0372] 結果を表8～11に示す。得られた白色フィルムは、金属ドラムに粘着した。また、二軸延伸後のフィルム表面には、多数のクレータ状の欠点が見られた。これを反映して、B層の光沢度は極めて低かった。また、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、感度が低かった。

[0373] (比較例12)

比較例10において、金属ドラムの周速を上げることにより、ライン速度を上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。なお、金属ドラムとの接触時間は、13秒であった。

[0374] 結果を表8～11に示す。未延伸シートが金属ドラムに粘着し、未延伸シート表面に著しい粘着跡が観察されたため、工業的に製造できないフィルムであった。

[0375] (比較例13)

比較例12において、金属ドラムの周速をさらに上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。なお、金属ドラムとの接触時間は、10秒であった。

[0376] 結果を表8～11に示す。未延伸シートが金属ドラムに粘着し、剥離せずにそのまま金属ドラムに何周も巻き付いた。上記速度では金属ドラムから未延伸シートを剥離させることが困難であったため、工業的に製造できないフィルムであった。

[0377] (比較例14)

比較例10において、金属ドラムの表面温度を $125^{\circ}\text{C}$ に上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。

[0378] 結果を表8～11に示す。未延伸シートが金属ドラムに粘着し、未延伸シート表面に

著しい粘着跡が観察された。また、二軸延伸後の白色フィルムを何とか採取したが、金属ドラムの表面温度を上げるにより、フィルム表面にはさらに多くのクレータ状欠点が観察されたため、工業的に製造できないフィルムであった。

[0379] (比較例15)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

実施例10において、住友化学(株)製ホモポリプロピレンFS2016(MFR:2.3g/10分、II:96.5%;以下、単にhPP4と略称する場合がある)84.9重量%に、 $\beta$ 晶核剤としてNU-100を0.1重量%、非相溶性樹脂として、ポリカーボネート(出光化学(株)製、“タフロン”A1500;MFR:65g/10分(300°C)、Tg:150°C;以下、単にPCと略称する)を15重量%の比率で添加し、加熱された二軸押出機に供給した。270°Cで熔融・混練した後、ガット状に押し出し、20°Cの水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100°Cで2時間乾燥したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例10において、 $\alpha$ 晶核剤を添加しなかったこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0380] 上記A層の樹脂全体を加熱された押出機(a)に供給して、280°Cで熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、マルチマニホールド型の3層複合口金に導入した。次に、上記B層の樹脂全体を加熱された押出機(b)に供給して、260°Cで熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。口金内で押出機(a)の熔融ポリマーの両面に、押出機(b)の熔融ポリマーを積層してシート状に共押出成形した。

[0381] このようにして得られた熔融ポリマー積層体を、B層が金属ドラムに接するように口金からシート状に押し出し、表面温度80°Cに保持された金属ドラム上で固化させ、シート状に成形した。この際、シートのND面側からエアークナイフを用いて、30°Cのエアークナイフを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は20秒であった。

[0382] 得られた未延伸積層シートを、150°Cに加熱されたオープンに導いて予熱した後、

縦方向に5倍延伸し、30℃の冷却ロールで冷却した。

[0383] 引き続き、上記縦延伸フィルムを、その両端をクリップで把持しながらテンターに導入し、165℃で予熱し、165℃に加熱した雰囲気中で横方向に9倍に延伸した。次いで、二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で横方向に8%の弛緩を与えつつ、160℃で熱固定し、均一に徐冷した後、室温まで冷却した。

[0384] さらに、窒素体積80%と炭酸ガス体積20%の混合雰囲気下で、得られた白色フィルムのD面側のB層表面を、空気中でND側のB層表面をコロナ放電処理した。この際の処理速度は、15W・分/m<sup>2</sup>であり、D面側のB層表面の濡れ張力は、42mN/m、ND面側のB層表面の濡れ張力は、37mN/mであった。

[0385] また、得られた白色フィルムの厚み構成は、B層/A層/B層=3/29/3 μmであった。

[0386] 次に、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でフィルムのD面側の表面に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0387] 結果を表8～11に示す。得られた白色フィルムは、粘着や表面欠点は見られなかったものの、実質的に無核のボイドを有さず、ボイドが粗大であった。このため、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、感度が低かった。

[0388] (比較例16)

A層の樹脂全体、B層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]

hPP4、60重量%に、β 晶核剤を添加したエチレン・プロピレンブロック共重合体(Sunoco Chemicals製、“BEPOL”BI-4020-SP、MFR:2g/10分;以下、β bEPCと略称する。)を40重量%の比率で添加し、加熱された二軸押出機に供給した。270℃で熔融・混練した後、ガット状に押出し、20℃の水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100℃で2時間乾燥したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

上記β bEPCを用いた。

[0389] 上記A層の樹脂全体を加熱された押出機(a)に供給して、210℃で熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットのリーフディスク型のフィルターで濾過した後、マルチマニホールド型の3層複合口金に導入した。次に、上記B層の樹脂全体を加熱された押出機(b)に供給して、240℃で熔融・混練させ、35  $\mu$ mカットの金網フィルターで濾過した後、上記口金に導入した。口金内で押出機(a)の熔融ポリマーの両面に、押出機(b)の熔融ポリマーを積層してシート状に共押出成形した。

[0390] このようにして得られた熔融ポリマー積層体を、B層が金属ドラムに接するように口金からシート状に押出し、表面温度120℃に保持された金属ドラム上で固化させ、シート状に成形した。この際、シートのND面からエアーナイフを用いて、60℃のエアーを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は20秒であった。

[0391] 得られた未延伸積層シートを用い、縦延伸におけるオープン温度を110℃としたこと以外は実施例10と同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0392] なお、得られた白色フィルムの厚み構成は、B層/A層/B層=2.5/30/2.5  $\mu$ mであった。

[0393] 結果を表8～11に示す。得られた白色フィルムは、粘着や表面欠点は見られなかったものの、触針の針が引っ掛かってRaが測定できないほど、フィルム表面の凹凸が大きく、かつ表面光沢度が著しく低くなった。また、ゲルに起因すると思われるパーティクルが多数観察された。また、実質的に無核のボイドを有さず、ボイドが粗大であった。さらに、受容層を塗布すると、コーティング剤がフィルム内部に一部浸透し、受容シートも光沢感が無く、スキン層に大量の空隙を有するため、受容層の接着力が低かった。このため、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が低かった。

[0394] (比較例17)

A層の樹脂全体を以下の通り準備した。

[A層の樹脂全体]



hPP1、70重量%に、炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)製;平均粒径: $4\mu\text{m}$ ;以下、単に $\text{CaCO}_3$ と略称する)を30重量%の比率で添加し、加熱された二軸押出機に供給した。200°Cで熔融・混練した後、ガット状に押出し、20°Cの水槽に通して冷却し、チップカッターで5mm長にカットした後、100°Cで2時間乾燥したチップを用いた。

[0395] 上記A層の樹脂全体を、加熱された押出機(a)に供給して、200°Cで熔融・混練させ、 $60\mu\text{m}$ カットの金網フィルターで濾過した後、単層口金に導入した。次に、熔融ポリマーをシート状に押出し、表面温度90°Cに保持された金属ドラム上で固化させ、シート状に成形した。この際、ND面からエアーナイフを用いて、30°Cのエアーを吹き付けてシートをドラムに密着させた。なお、金属ドラムとの接触時間は20秒であった。

[0396] 得られた未延伸シートを、120°Cに加熱されたオーブンに導いて予熱した後、縦方向に4.5倍延伸し、100°Cの冷却ロールで冷却した。

[0397] 引き続き、上記縦延伸フィルムを、その両端をクリップで把持しながらテンターに導入し、140°Cで予熱し、135°Cに加熱した雰囲気中で横方向に10倍に延伸した。次いで、二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの結晶配向を完了させて平面性、寸法安定性を付与するために、テンター内で横方向に5%の弛緩を与えつつ、150°Cで熱固定し、均一に徐冷した後、室温まで冷却した。

[0398] さらに、窒素体積80%と炭酸ガス体積20%の混合雰囲気下で、得られた白色フィルムのD面側の表面を、空気中でND面側の表面をコロナ放電処理した。この際の処理速度は、 $15\text{W}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ であり、D面側の表面の濡れ張力は $42\text{mN}/\text{m}$ 、ND面側の表面の濡れ張力は $37\text{mN}/\text{m}$ であった。

[0399] 得られた白色フィルムの厚みは、 $35\mu\text{m}$ であった。

[0400] 次に、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でフィルムのD面側の表面に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0401] 結果を表8〜11に示す。得られた白色フィルムは、粘着や表面欠点は見られなかったものの、B層が積層されていないため、光沢感が無かった。また、実質的に無核のボイドを有さず、ボイドが粗大であった。さらに、製膜工程および受容シートへの加

工工程において、脱落した $\text{CaCO}_3$ 粒子が白粉として工程を汚したため、工程通過性に劣っていた。

加えて、受容層を塗布すると、コーティング剤がフィルム内部に一部浸透し、受容シートも光沢感が無く、フィルム表面に大量の空隙を有するため、受容層の接着力が低かった。このため、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、極めて感度が低かった。

[0402] (比較例18)

比較例11において、金属ドラムの表面温度を $100^{\circ}\text{C}$ に下げたこと以外は同様の条件で、二軸配向白色ポリプロピレンフィルム作製した。また、得られた白色フィルムを基材として用い、実施例10と同様の条件でD面側のB層上に受容層を形成し、受容シートを作製した。

[0403] 結果を表8～11に示す。得られた白色フィルムは、粘着や表面欠点は見られなかったものの、金属ドラムの表面温度が必要以上に低いため、比重が高かった。このため、この白色フィルムを基材として用い、B層上に受容層を形成した感熱転写記録用受容シートは、感度が極めて低かった。

[0404] (比較例19)

比較例11において、白色フィルムの比重を低くするために、縦延伸におけるオーブン温度を $105^{\circ}\text{C}$ としたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。

[0405] 結果を表8～11に示す。二軸延伸工程、特に横延伸工程において、フィルム破れが多発したため、工業的に製造できないフィルムであった。

[0406] (比較例20)

比較例12において、縦延伸倍率を6倍に上げたこと以外は同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。

[0407] 結果を表8～11に示す。縦延伸工程、横延伸工程いずれにおいても、フィルム破れが著しく多発したため、工業的に全く製造できないフィルムであった。

[0408] (比較例21)

実施例11において、以下のA層の樹脂全体、B層の樹脂全体を用いたこと以外は

同様の条件で二軸配向白色ポリプロピレンフィルムを作製することを試みた。

[A層の樹脂全体]

実施例11において、 $\beta$  晶核剤を添加しなかったこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[B層の樹脂全体]

実施例11において、 $\text{SiO}_2$  粒子を0.3重量%の比率で添加した樹脂組成を用いたこと以外は同様の条件で作製したチップを用いた。

[0409] 結果を表8～11に示す。得られた未延伸シートは、 $\beta$  晶活性を有さないため、二軸延伸、特に横延伸工程において、フィルム破れが多発したため、工業的に製造できないフィルムであった。

[0410] [表8]

表8

表8	コア層(A層)樹脂組成						スキン層(B層樹脂組成)							
	PP	比率 (重量%)	$\beta$ 晶核剤 / $\beta$ PP	比率 (重量%)	PP以外 の他の ポリマー	比率 (重量%)	PP	比率 (重量%)	結晶 核剤	比率 (重量%)	添加剤	比率 (重量%)	$t_{1/2}$ (秒)	T <sub>g</sub> (°C)
比較例7	hPP1	99.95	NU-100	0.05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8	hPP1	99.9	NU-100	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例9	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例10	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	hPP2	99.8	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	122	113
比較例11	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1	99.7	—	—	架橋 PMMA	0.3	223	111
比較例12	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	hPP2	99.8	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	122	113
比較例13	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	hPP2	99.8	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	122	113
比較例14	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	hPP2	99.8	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	122	113
比較例15	hPP4	84.9	NU-100	0.1	PC	15	hPP2	99.8	—	—	SiO <sub>2</sub>	0.2	122	113
比較例16	hPP4	60	$\beta$ bEPC	40	—	—	$\beta$ bEPC	100	—	—	—	—	22	129
比較例17	hPP1	70	—	—	(CaCO <sub>3</sub> )	(30)	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例18	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1	99.7	—	—	架橋 PMMA	0.3	223	111
比較例19	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1	99.7	—	—	架橋 PMMA	0.3	223	111
比較例20	hPP1	99.8	NU-100	0.2	—	—	rEPC1	99.7	—	—	架橋 PMMA	0.3	223	111
比較例21	hPP1	100	—	—	—	—	rEPC1	98.3	NA-11	0.2	SiO <sub>2</sub>	1.5	10	123

PC: ポリカーボネート、CaCO<sub>3</sub>: 炭酸カルシウム

[0411] [表9]

表9

	スキン層(C層樹脂組成)				製膜条件					製膜性	工程通過性
	PP系樹脂	比率 (重量%)	添加剤	比率 (重量%)	厚み構成 ( $\mu$ m)	CD 温度 ( $^{\circ}$ C)	CD接触 時間 (秒)	CD への 粘着	延伸倍率 [長手方向 $\times$ 横方向]		
比較例7	—	—	—	—	A 35	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
比較例8	—	—	—	—	A 35	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
比較例9	—	—	—	—	A 35	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
比較例10	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	$\times$	4 $\times$ 8	○	○
比較例11	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	120	20	$\times$	4 $\times$ 8	○	○
比較例12	—	—	—	—	B/A/B (—/—/—)	120	13	$\times$	—	—	—
比較例13	—	—	—	—	B/A/B (—/—/—)	120	10	$\times$	—	—	—
比較例14	—	—	—	—	B/A/B (—/—/—)	125	20	$\times$	—	—	—
比較例15	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	80	20	○	5 $\times$ 9	○	○
比較例16	—	—	—	—	B/A/B (2.5/30/2.5)	120	20	○	4 $\times$ 8	○	○
比較例17	—	—	—	—	A 35	90	20	○	4.5 $\times$ 10	○	$\times$
比較例18	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	100	20	○	4 $\times$ 8	○	○
比較例19	—	—	—	—	B/A/B (—/—/—)	100	20	○	4 $\times$ —	$\times$	○
比較例20	—	—	—	—	B/A/B (—/—/—)	120	20	○	6 $\times$ —	$\times$	○
比較例21	—	—	—	—	B/A/B (3/29/3)	110	20	○	4 $\times$ —	$\times$	○

[0412] [表10]

表10

	厚み ( $\mu\text{m}$ )	$\beta$ 晶 活性	比重	A層	B層				表面 欠点
				実質的に 無核の ポイド	$\beta$ 晶 活性	空隙率 (%)	表面 光沢度 (%)	平均表面 粗さ $R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	
比較例7	25	○	0.54	○	—	—	—	—	○
比較例8	25	○	0.52	○	—	—	—	—	○
比較例9	25	○	0.48	○	—	—	—	—	○
比較例10	35	○	0.53	○	×	0.1	55	0.47	×
比較例11	35	○	0.53	○	×	0.1	43	0.53	×
比較例12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例15	35	○	0.75	×	×	0.05	117	0.03	○
比較例16	35	○	0.56	○	○	31	20	(測定不能)	(×)
比較例17	35	○	0.66	×	—	—	—	—	(×)
比較例18	35	○	0.75	○	×	0	123	0.23	○
比較例19	—	○	—	—	×	—	—	—	—
比較例20	—	○	—	—	×	—	—	—	—
比較例21	—	×	—	—	×	—	—	—	—

[0413] [表11]

表11

	白色フィルム特性							受容シート特性	
	折れしわ耐性	クッション率(%)	OD	白色度(%)	L値	a値	b値	感度	受容層の接着力
比較例7	A	20	0.64	70	68	-0.02	-0.85	B	×
比較例8	A	21	0.67	75	72	-0.10	-1.70	B	×
比較例9	A	22	0.62	78	76	-0.14	-1.80	B	×
比較例10	A	21	0.73	81	79	-0.47	-2.35	C	○
比較例11	A	21	0.73	80	75	-0.02	-0.85	C	○
比較例12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例13	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例14	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例15	A	13	0.63	62	74	-0.08	-0.87	C	◎
比較例16	A	24	0.72	80	85	-0.10	-1.43	D	×
比較例17	A	11	0.56	57	71	+6.02	+1.00	D	×
比較例18	A	16	0.67	71	81	-0.09	-1.13	D	○
比較例19	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例21	—	—	—	—	—	—	—	—	—

[0414] 表4〜11より、本発明の第4の形態の白色フィルムは、 $\beta$  晶活性を有し、実質的に無核の均一かつ微細なボイドを有するA層に、結晶化速度が高いB層が積層されており、比重が適度な範囲に制御されている。これにより、折れしわ耐性を悪化させることなく、表面粗さが小さく、光沢度が高く、クッション率が高く、光学特性に優れたフィルムを製造することができた。加えて、これらの特性は、原料組成や製膜条件により制御することができた。

[0415] さらに、高速キャスト条件で未延伸シートを作製しても、粘着や表面欠点などを生じることなく、上記同様の優れた白色フィルムが得られることから、生産性に優れる。

[0416] このような白色フィルムを基材として用いた感熱転写記録用受容シートは、プリンターのサーマルヘッドとの密着性が向上し、サーマルヘッドから供給される熱の放散が

抑制されるため、従来の白色フィルムに比較して極めて感度が高い。

- [0417] さらに、B層とは反対側の面に、受容層もしくはアンカー層との密着力に優れる他の層を積層することにより、生産性の向上と受容シート特性を分けて制御することも可能である。

#### 産業上の利用可能性

- [0418] 本発明の二軸配向白色ポリプロピレンフィルムは、受容シートの基材として用いた際の高い感度と、感熱転写記録用受容シートに強く求められる生産性を高いレベルで両立している。

- [0419] このような白色フィルムは、特に限定されるわけではないが、例えば、下記のような応用が可能である。

- ・隠蔽性、生産性に優れることから、ラベルや一般掲示物の基材に用いることができる。
  - ・隠蔽性、生産性に優れることから、一般包装用フィルムとして用いることができる。
  - ・クッション率が高く、生産性に優れ、溶融しても結晶化速度が高いので、工程を汚すことなく容易に回収できることから、フレキシブルプリント配線基盤(FPC)などに代表される回路基盤の製造工程において、緩衝離型フィルムとして用いることができる。
- いずれの場合も、本発明のフィルムを単独で用いても、光沢、ヒートシール性、接着性、耐熱性、離型性などを付与するために、本発明の白色フィルムにさらに他の層を積層した加工フィルムとして用いても構わない。

- [0420] このように、本発明の白色フィルムは、感熱転写記録用としては、勿論のこと、上記したような包装用途、工業用途において、幅広く用いることができる。

- [0421] 本発明の二軸配向白色ポリプロピレンフィルムは、表面光沢度と、MDとTDのF2値の和の値を特定の範囲とし、低比重で、白色度、光学濃度、クッション率が高いことから、高感度の感熱転写記録用受容シートに好適に用いることができ、また、本特性を活かした食品包装用途やラベル用に用いることができる。



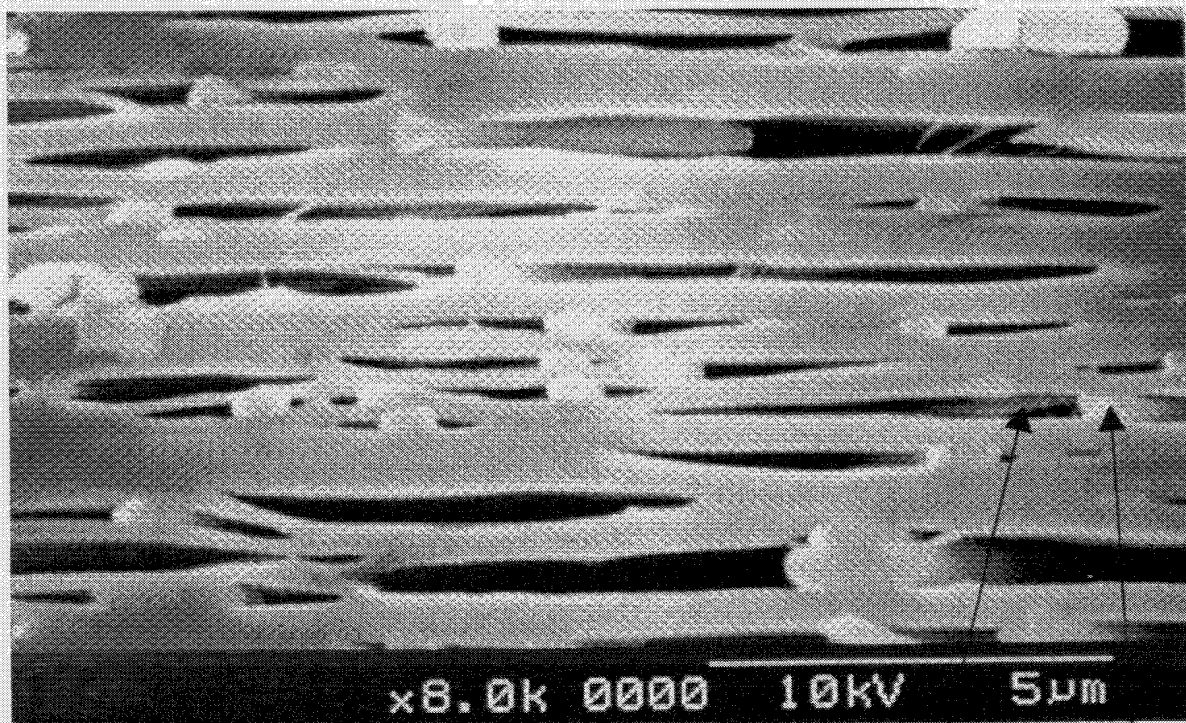
## 請求の範囲

- [1]  $\beta$  晶比率が30%以上で、融解温度が140～172℃のポリプロピレン樹脂からなるフィルムであって、実質的に無核のボイドを有し、空隙率が30～80%で、フィルムの長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が10～70MPaの範囲であり、表面光沢度が10～145%の範囲であることを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [2]  $\beta$  晶比率が30%以上で、融解温度が140～172℃のポリプロピレン樹脂からなり、実質的に無核のボイドを有し、空隙率が30～80%で、長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が10～70MPaの範囲であるコア層(A層)の少なくとも片面に、表面光沢度が10～145%のスキン層(B層)を積層してなることを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [3] 実質的に無核のボイドを有するポリプロピレン樹脂からなるコア層(A層)の少なくとも片面に、表面光沢度が10～145%の範囲であるスキン層(B層)を積層したフィルムであって、長手方向と幅方向の2%伸長時の強度(F2値)の和が30～100MPaの範囲であり、 $\beta$  晶活性を有することを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [4] 該B層が、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂であることを特徴とする請求項2または3に記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [5] 該フィルムの比重が0.2～0.8の範囲である請求項1～3のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [6] 少なくとも片面の平均表面粗さ(Ra)が0.02～1  $\mu\text{m}$ である請求項1～3のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [7] 熱伝導率が0.14W/mK以下である請求項1～3のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [8] 実質的に無核のボイドを有するポリプロピレン樹脂からなるA層の少なくとも片面に、半結晶化時間が60秒以下であり、表面光沢度が30～145%であるスキン層(B層)を積層したフィルムであって、フィルムの比重が0.3～0.7、かつ $\beta$  晶活性を有する

ことを特徴とする感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。

- [9] 該B層の結晶化温度(Tc)が115°C以上である請求項8に記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [10] 該B層の空隙率が0.1〜5%である請求項8に記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [11] 該B層の平均表面粗さ(Ra)が0.01〜0.5  $\mu$ mである請求項8に記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [12] 該B層が非相溶性樹脂、無機粒子、有機粒子から選ばれる少なくとも一種を含有する請求項2、3、8〜11のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [13] 光学濃度(OD)が0.4〜1の範囲である請求項1〜3、8〜11のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [14] 白色度が50%以上、L値が50以上であって、a値が−2〜5、b値が−5〜−0.01である請求項1〜3、8〜11のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [15] クッション率が15〜30%の範囲である請求項1〜3、8〜11のいずれかに記載の感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルム。
- [16] 請求項1〜3、8〜11のいずれかに記載の該感熱転写記録用二軸配向白色ポリプロピレンフィルムの少なくとも片面に受容層を設けた感熱転写記録用受容シート。
- [17] 該受容層と該フィルムの間にアンカー層を設けた請求項16に記載の感熱転写記録用受容シート。
- [18] 該アンカー層が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種以上の樹脂から構成される請求項17に記載の感熱転写記録用受容シート。

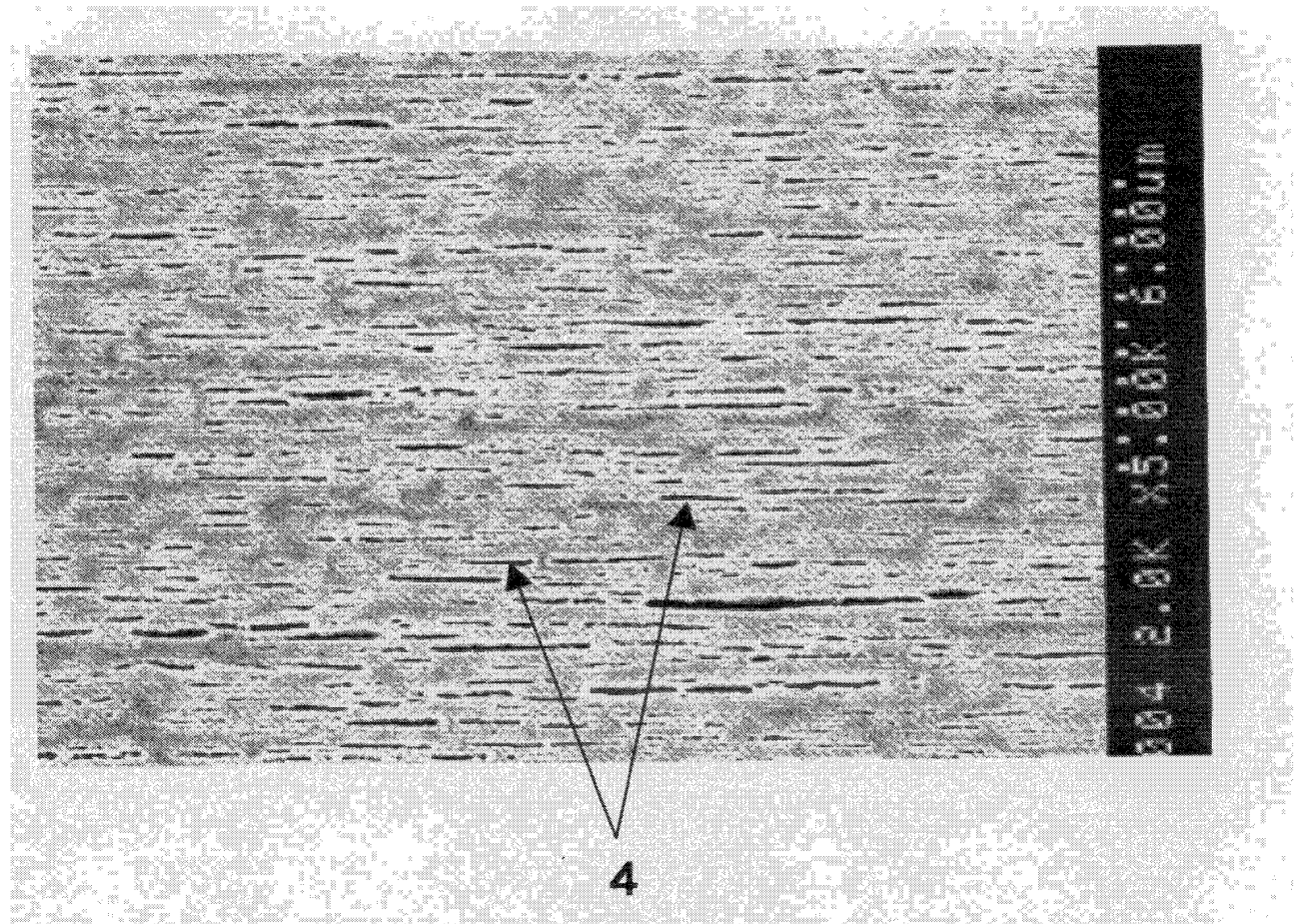
[1]



4

5

[図2]



[図3]

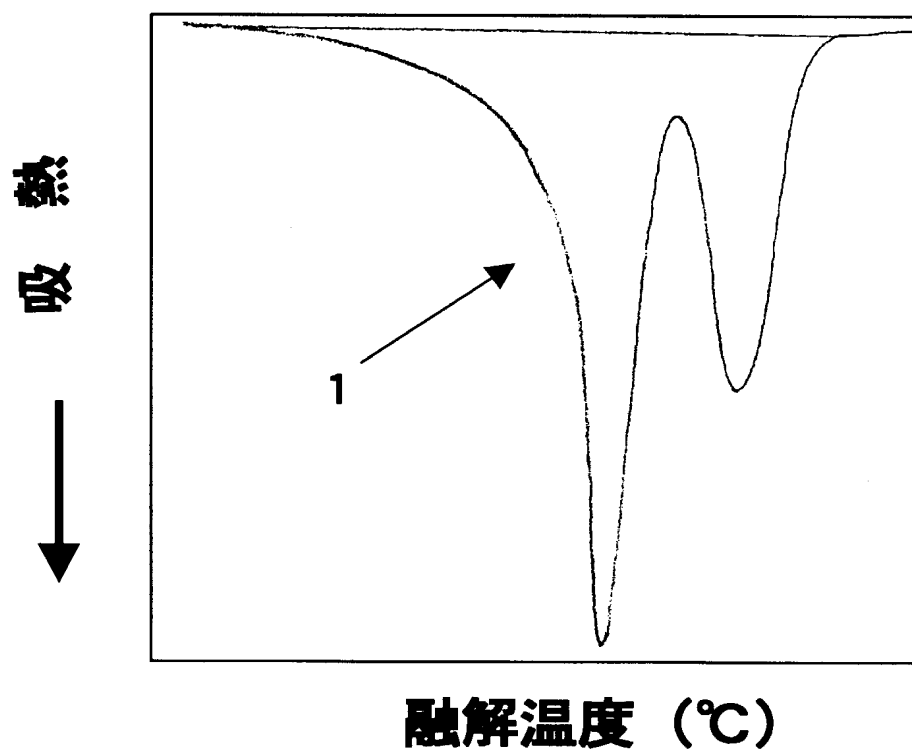


図 3

[図4]

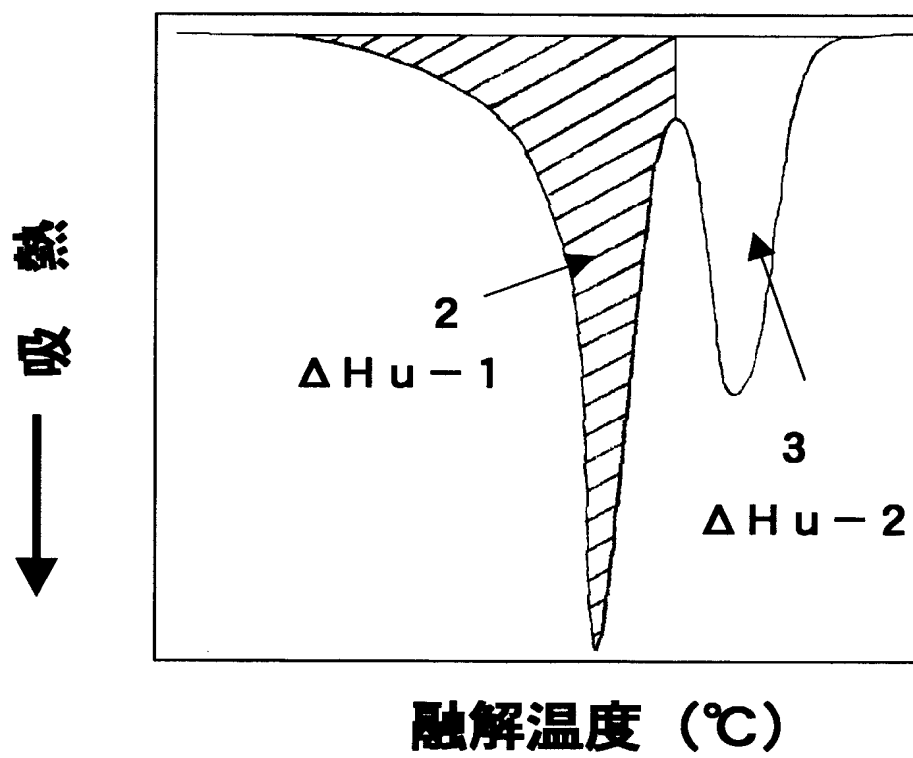
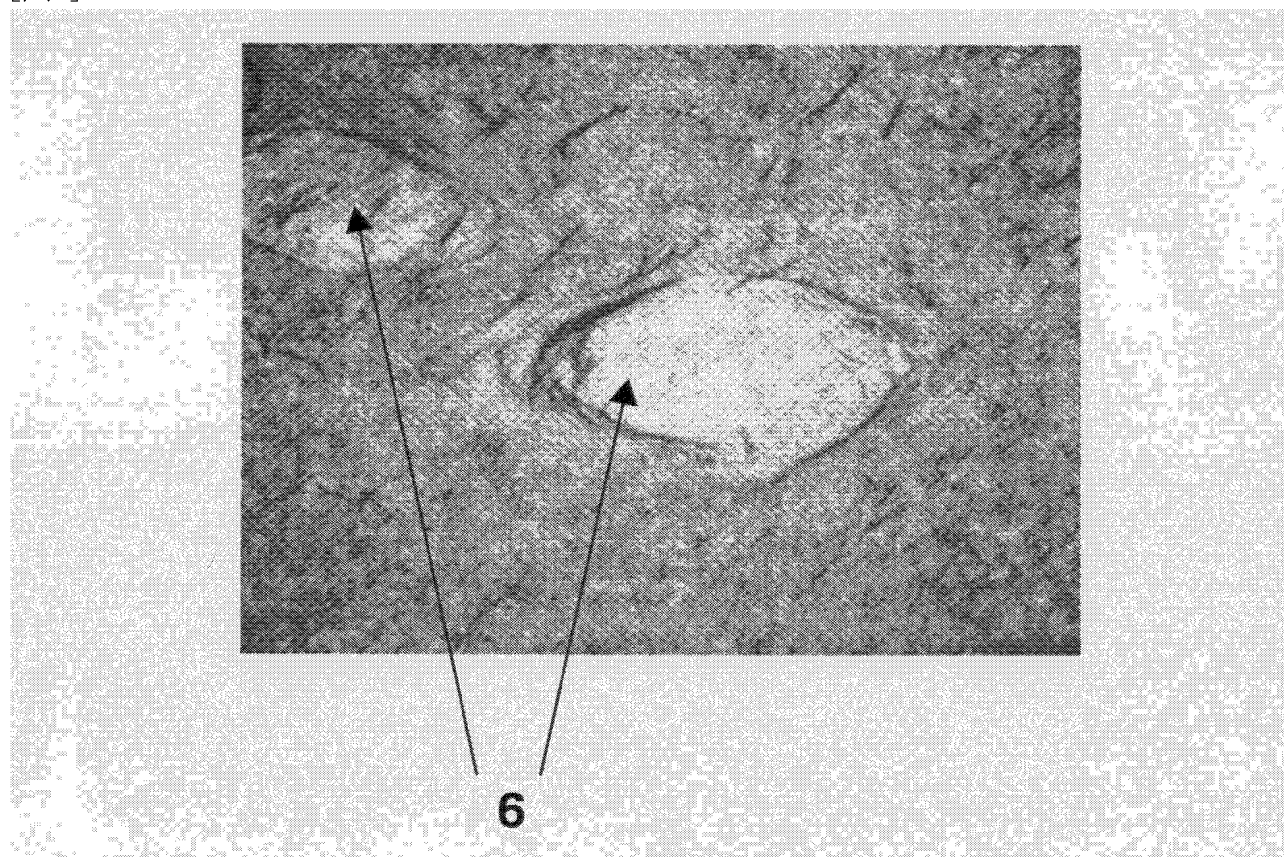


图 4

[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/38, B41M5/40, B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/38, B41M5/40, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-64038 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 08 March, 1994 (08.03.94), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 3-187742 A (Toray Industries, Inc.), 15 August, 1991 (15.08.91), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 60-262625 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 26 December, 1985 (26.12.85), Full text; all drawings (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 March, 2005 (25.03.05)

Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019052

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-180058 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 July, 1999 (06.07.99), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 10-244770 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 7-101162 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18.04.95), Full text (Family: none)	1-18
A	JP 8-187965 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.96), Full text & EP 722844 A1 & US 5665514 A	1-18
P,A	JP 2004-160689 A (Toray Industries, Inc.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text (Family: none)	1-18
E,A	JP 2005-59245 A (Toray Industries, Inc.), 10 March, 2005 (10.03.05), Full text; all drawings	1-18

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B41M5/38, B41M5/40, B32B27/32

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B41M5/38, B41M5/40, B32B27/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6-64038 A (新日本理化株式会社) 1994. 03. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 3-187742 A (東レ株式会社) 1991. 08. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 60-262625 A (徳山曹達株式会社) 1985. 12. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 11-180058 A (三菱化学株式会社) 1999. 07. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 10-244770 A (大日本印刷株式会社) 1998. 09. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 7-101162 A (大日本印刷株式会社) 1995. 04. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	J P 8-187965 A (大日本印刷株式会社) 1996. 07. 23, 全文 & EP 722844 A1 & US 5665514 A	1-18
P, A	J P 2004-160689 A (東レ株式会社) 2004. 06. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-18
E, A	J P 2005-59245 A (東レ株式会社) 2005. 03. 10, 全文, 全図	1-18